



Etude des composés polyaromatiques dans l'atmosphère : caractérisation moléculaire et processus réactionnels en lien avec l'aérosol organique

Sophie Tomaz

► To cite this version:

Sophie Tomaz. Etude des composés polyaromatiques dans l'atmosphère : caractérisation moléculaire et processus réactionnels en lien avec l'aérosol organique. Chimie analytique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0416 . tel-01290454

HAL Id: tel-01290454

<https://theses.hal.science/tel-01290454>

Submitted on 18 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

Par Sophie TOMAZ

Etude des composés polyaromatiques dans l'atmosphère
Caractérisation moléculaire et processus réactionnels en lien avec
l'aérosol organique

Sous la direction de : Eric VILLENAVE
et la co-direction de : Emilie PERRAUDIN

Soutenue le 17 décembre 2015

Membres du jury :

Mme LOCOGE Nadine, Professeur, Ecole des Mines de Douai	Présidente du jury
M. BESOMBES Jean-Luc, Professeur, Université de Savoie Mont-Blanc	Rapporteur
M. PETITPREZ Denis, Professeur, Université de Lille 1	Rapporteur
M. ALBINET Alexandre, Ingénieur, INERIS	Co-encadrant
Mme PERRAUDIN Emilie, Maître de conférences, Université de Bordeaux	Co-encadrante
M.VILLENAVE Eric, Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Résumé

Ce travail de thèse a eu pour objectif une meilleure caractérisation, au niveau moléculaire, de l'aérosol organique atmosphérique, en lien avec les composés polyaromatiques. Cette étude s'est articulée autour de deux approches différentes mais complémentaires. Une étude de terrain conduite à Grenoble a permis d'appréhender les niveaux de concentration, la variabilité saisonnière et la répartition gaz/particule des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), oxy-HAP (OHAP) et nitro-HAP (NHAP), pendant une année entière. Ce travail de terrain a aussi permis d'appréhender les sources primaires et secondaires des OHAP et NHAP ainsi que de proposer des molécules marqueurs de ces processus de formation. Une étude complémentaire conduite en chambre de simulation atmosphérique a, quant à elle, eu pour but l'investigation de la formation d'aérosol organique secondaire (AOS), suite à la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène. L'identification de la formation de produits organosoufrés de type organosulfates et sulfonates, à partir de la photooxydation de HAP gazeux, a été mise en évidence pour la première fois lors de cette thèse, ce qui a permis de proposer ces composés comme des marqueurs de formation d'AOS à partir des HAP. La capacité de ces AOS à absorber le rayonnement UV-Visible a été appréhendée et les molécules responsables de cette absorption ont été identifiées. Une caractérisation chimique poussée de l'AOS a mis en évidence sa dépendance aux différentes conditions expérimentales (type de particules d'ensemencement, acidité et humidité relative) et a conduit à l'identification et à la proposition de nouvelles voies réactionnelles.

Mots clés : Chimie atmosphérique, HAP, réactivité, mesure terrain, caractérisation chimique

Abstract

This PhD work deals with a better characterization, at the molecular level of the organic atmospheric aerosol in relation to polycyclic aromatic compounds (PACs), and has been structured using two different but complementary approaches. Field measurements were conducted in Grenoble (France) and concentration levels, seasonal variability and gas/particle partitioning distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), oxy-PAHs (OPAHs) and nitro-PAHs (NPAHs) have been investigated for one whole year. This field study allowed to a better understanding of primary vs secondary sources of OPAHs and NPAHs and specific molecular markers related to different sources have been identified. A complementary study was carried out using an atmospheric smog chamber, in order to investigate the formation of secondary organic aerosol (SOA) from the photooxidation of naphthalene and 2-methylnaphthalene, two of the most abundant PAHs in the gas-phase. The formation of organosulfates and sulfonates, from the oxidation of gaseous PAHs, has been highlighted for the first time in this work and these compounds have been proposed as potential SOA markers of PAH photooxidation. UV-Visible absorption of SOA generated during these experiments was investigated and led to the identification of specific molecules responsible for this absorption. A wide chemical characterization of SOA was performed and emphasized its dependence on many experimental factors (nature of seed particles, relative humidity and seed acidity) and allowed to propose some new chemical reaction pathways.

Keywords: Atmospheric chemistry, PAH, reactivity, field measurements, chemical characterization

Remerciements

La réalisation d'une thèse dans toutes ses facettes représente un travail d'équipe et celui-ci n'aurait pas pu voir le jour sans le travail, le soutien et la présence d'un bon nombre de personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail dans des délais restreints. Je remercie Denis Petitprez, Jean-Luc Besombes et Nadine Locoge pour leurs remarques, leurs corrections, leur sympathie, leur gentillesse et les échanges que l'on a pu avoir. Je voulais aussi plus particulièrement remercier Jean-Luc Besombes qui à travers ses cours de chimie atmosphérique m'a donné l'envie de continuer dans ce domaine ; prouvant véritablement que les enseignants jouent un grand rôle dans les choix de leurs étudiants !

Mes remerciements vont ensuite à Éric et Émilie qui ont suivi cette thèse de A à Z. Un grand merci pour m'avoir fait confiance pour cette thèse. Votre encadrement s'est révélé être un savant et gourmand mélange de 200 gr de chocolat noir (conseils), de 125 de beurre demi-sel (discussions), de 200 gr de sucre en poudre (compréhension), de 4 œufs (enthousiasme), de 100 gr de farine (encouragements), de 1 sachet de levure chimique (engagement) et tout cela après cuisson largement saupoudré de sucre glace (bonne humeur). Je vous remercie pour avoir contribué à l'avancement de la thèse même dans les moments les plus difficiles et de m'avoir donné l'opportunité de faire des mobilités et de découvrir de nouvelles choses. Je tiens aussi à remercier les personnes du laboratoire et tout d'abord au 4^{ème}, Pierre-Marie pour tes conseils, le fait que tu m'aies supporté à tes côtés dans le labo pendant une longue période pendant laquelle j'ai beaucoup appris et aussi pour ta bonne humeur. Je tenais aussi à te remercier pour ta tarte au citron, les gaufres, les croissants et les pains aux chocolats tant appréciés ! Je tiens aussi à remercier les personnes du bureau des doctorants : Matthieu pour tes conseils, ton soutien, tes blagues et le fait que tu m'aies appris tant de choses ; comme la présence d'un mammoth enterré sous le bâtiment ! Un grand merci à Geoffroy (Gaufrette) pour ta gentillesse incommensurable, ta sympathie, ton soutien et ta bonne humeur. Merci pour nos discussions autour des HAP mais aussi de tes OS1, OS2 et du câlin-pinène qui m'ont permis de voir la vie sous un autre angle ! Je voulais ensuite remercier les Juliens pour les discussions que l'on a eues au bureau qui allaient de l'analyse scientifique poussée à des délires dignes d'Arkham ! Un grand un merci à Jouju (démon : scorpion ascendant scorpion) pour ton soutien, ta gentillesse et les bons moments partagés même dans les situations difficiles. Je voulais aussi te remercier pour les « tu te calmes » et l'autre pikopikolaïou qui me fait trop

peur !!! Julien (Jujou/Piment) pour ta gentillesse, ta compréhension et aussi le fait que tu nous faisais relativiser sur nos petits problèmes de manips. Je te remercie évidemment pour les bons instants partagés, tes réactions impulsives mais tellement drôle et les moments de folie intense. Je voulais aussi remercier la deuxième fille du bureau, Raluca (Pikachuuuuuuu) pour tes conseils en science et aussi sur le monde. Je te remercie pour ton soutien, pour ton caractère (bor***), tes cours de Roumain (Zapppppaaaddaaa) et pour ta patience extrême ! Je tenais aussi à remercier Béatrice pour les petites attentions et les gourmandises que l'on pouvait retrouver dans notre bureau de bon matin histoire de commencer la journée de bonne humeur. Un grand merci aussi aux personnes du café au 3^{ème} pour leur sympathie et leur humour !

Je tiens aussi à remercier les personnes du 2nd. Tout d'abord je tiens à remercier Hélène pour m'avoir permis de compléter mon travail de thèse à travers l'utilisation d'instruments de pointe. Je voulais te remercier pour avoir pris le temps de me recevoir afin de répondre à mes interrogations et pour avoir fait en sorte que mes analyses se fassent dans les meilleures conditions. Je voulais aussi remercier plus particulièrement Karyn, pour m'avoir prise sous ton aile ainsi que pour ta bonne humeur et ta sympathie. Sylvie pour ton aide en LC, ta bienveillance, ta sympathie et ton humour ! Et Manu pour ton aide en LC-Q-TOF et le temps immense que tu prends pour expliquer les choses nous permettant de mieux comprendre ce qu'il se passe à l'intérieur de ces grosses boîtes ! Je veux aussi remercier tous les autres membres du labo pour leur bienveillance ; dans certains moments les sourires ou les blagues peuvent avoir un impact immense sur notre état d'esprit ! Je voulais ainsi remercier plus particulièrement les « jeunes » du second : Justine, Vincent (Aïoli), Laura, Caroline, Caroline SL, Laurine, Gabriel, Maximilien, Jérémy, Jérémie, Clara, Julie, Hugues et Nathalie pour leur folie, les bons moments partagés que ce soit au labo ou à l'extérieur. Mais aussi merci pour votre aide et votre soutien de chaque instant, les gâteaux et repas partagés. Un grand merci à Matthiiiiiiiilde pour ton immense gentillesse et ta bienveillance ! Un dernier merci à Bordeaux pour Kore'In, ChrisTOF, Blanche neige, l'I-phone 6S (et sa 4 G+) et surtout la grenouille qui m'a soutenue pendant longtemps mais une fois retournée en cerf la vie devient plus compliquée.

Je voulais sincèrement remercier Alexandre car sans toi je n'aurais pas fait cette thèse. Je te remercie pour ton engagement, ta compréhension, l'autonomie que tu m'as donnée ainsi que ta confiance et le fait que tu me pardonnes (ou pas) le fait que j'y mette des y partout ! Je voulais ensuite remercier les membres de RESA, NOVA et CIME pour l'accueil au sein de leurs unités mais aussi les membres d'EMIS et MILI pour leur sympathie. Un grand merci aux personnes qui ont participé à ce projet : merci à Robin, Noémie, Nadine et

Nathalie. Un merci tout particulier pour les analyticiens : Claudine, Jérôme, Hervé, Nadine, Faustina, Sébastien et François. Merci pour votre aide lorsque le GC (alias Yesterday) ne voulait pas fonctionner, votre sympathie et les bons moments partagés. Je tenais aussi à remercier plus particulièrement Pascal, François, Céline, Claudine, Olivier, Fabrizio, Eva, Caroline, Valérie, Vincent, Bruno, Deepchandra, Fathia, Heidi, Federica, Marie et Jean-Eudes pour leur aide et les bons moments ensemble. Un grand merci à Elise pour ton amitié, les bons moments dans le bureau, au labo et à distance (merci à ton fournisseur de téléphonie mobile pour les discussions de 4h), ton soutien inconditionnel et les instants «réparation GC » qui rendaient notre vie à l'INERIS un peu plus pimentée.

Je voulais aussi remercier Jason Surratt pour son accueil au sein de son laboratoire, son immense sympathie et son optimisme ! Je remercie aussi les membres du Surratt Group et plus particulièrement Matthieu (doctor) pour son accueil, son encadrement, sa confiance, les pauses cookies/glace/brunch, les meurtres d'araignées sauvages de type Aragog (sans exagération) tôt le matin au niveau de la chambre atmo et tes conseils de chaque instant. Je voulais aussi remercier Dr Sari BuBu pour sa sympathie, sa gentillesse et son brownie triple chocolat !

Je voulais enfin remercier mes amis « hors labo » qui m'ont soutenue pendant cette période : Caroline pour ta sagesse et oui, même si tu m'avais prévenue je l'ai quand même fait ! Thuy-Khanh, Laura et Fiona merci pour votre amitié, nos échanges quotidiens et votre visite ...ahhh le magreet !! Et Laura pour être venue à ma soutenance et avoir mis la main à la pâte! Un grand merci à Jérémy pour ton soutien, ta patience qui a été mise à rude épreuve pendant la rédaction et pour ta compréhension ! Un grand MERCI à ma famille pour leur patience et leur soutien pendant ces trois ans et les cinq années précédentes. Un très grand merci à mes parents sans qui je n'aurais pas eu la chance de faire ce qui me passionne.

Sommaire

Introduction.....	13
Partie I. Contexte Scientifique.....	19
I.1. Propriétés physico-chimiques.....	21
I.1.1. Structures et concentrations atmosphériques.....	21
I.1.2. Pression de vapeur saturante.....	23
I.1.3. Répartition gaz/particule.....	23
I.1.4. Impact sanitaire des CAP.....	25
I.1.4.1 Les voies d'exposition des CAP à travers l'organisme.....	25
I.1.4.2. Propriétés cancérigènes et mutagènes des CAP.....	27
I.1.5. Impacts sur le climat.....	29
I.2. Origines des Composés Aromatiques Polycycliques dans l'atmosphère.....	32
I.2.1. Origines primaires des CAP.....	32
I.2.1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	32
I.2.1.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques fonctionnalisés.....	35
I.2.2. Origines secondaires des HAP fonctionnalisés.....	35
I.2.3. Traceurs moléculaires de processus.....	39
I.2.3.1. Marqueurs de sources d'émissions primaires.....	40
I.2.3.2. Marqueurs de processus secondaires.....	40
I.2.3.3. Marqueurs spécifiques aux CAP.....	42
I.3. Réactivité des CAP dans l'atmosphère.....	43
I.3.1. Réactivité en phase gazeuse.....	43
I.3.1.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.....	44
I.3.1.2. Les HAP fonctionnalisés ou produits d'oxydation des HAP.....	46
I.3.2. Formation d'aérosols organiques secondaires.....	47
I.3.3. Réactivité des CAP en phase hétérogène.....	53
I.4. Objectifs de la thèse.....	55
Partie II. Matériel et méthodes.....	57
II.1. Etude sur le terrain.....	59
II.1.1. Description du site de prélèvement.....	59
II.1.2. Description des mesures et du prélèvement.....	61
II.2. Etude en réacteur.....	62
II.2.1. Méthode de quantification de la phase gazeuse.....	62
II.2.1.1 Validation du protocole.....	64
II.2.2. Montage de photolyse-TOF-MS.....	67
II.2.2.1. Génération des espèces réactives.....	67
II.2.2.2. Réactivité.....	68
II.2.2.3. Détection.....	68
II.3. Expériences en chambre de simulation atmosphérique.....	70
II.3.1. Description de la chambre.....	71
II.3.2. Description du protocole expérimental.....	72
II.3.3. Instrumentation.....	75
II.3.3.1. Mesures en ligne.....	75
II.3.3.1.1. Mesure des particules.....	75
II.3.3.1.2. Mesure de la phase gazeuse.....	76
II.3.3.2. Prélèvements sur filtres.....	78
II.4. Analyses chimiques.....	79

II.4.1. Préparation des échantillons.....	79
II.4.1.1. Extraction.....	79
II.4.1.1.1. L'extraction accélérée par fluide pressurisé (ASE).....	80
II.4.1.1.2. L'extraction de type QuEChERS.....	82
II.4.1.1.3. L'extraction par ultrasons.....	83
II.4.1.1.4. L'extraction assistée par micro-ondes.....	84
II.4.1.2. Purification.....	86
II.4.2. Analyses.....	86
II.4.2.1. Analyse des HAP par UPLC/UV-Fluorescence.....	86
II.4.2.2. Analyse des HAP fonctionnalisés.....	88
II.4.2.2.1. Analyse par GC/MS et GC/Q-TOF-MS.....	88
II.4.2.2.2. Analyse par LC/Q-TOF-MS.....	94
Partie III. Articles	
Article n°1: One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs at an urban site of Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning and cancer risk estimation.....	99
Article n°2: Chemistry and sources of oxy-PAHs and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)	147
Article n°3: Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates: gas-phase oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol.....	195
Article n°4: Molecular identification of light-absorbing compounds formation from gaseous PAHs photooxidation: effect of seed aerosol, acidity and chemical characterization.....	241
Article n°5: Photooxidation of naphthalene: product identification and acidity, humidity and seed aerosols effects on chemical mechanisms.....	261
Partie IV. Synthèse	299
IV.1. Contexte de l'étude.....	301
IV.2. Etude sur le terrain.....	302
IV.2.1. Protocole expérimental.....	302
IV.2.2. Concentrations annuelles et variabilité saisonnière des HAP, OHAP et NHAP.....	303
IV.2.3. Répartition gaz/particule des HAP, OHAP et NHAP.....	306
IV.2.4. Sources des OHAP et NHAP.....	310
IV.2.4.1. Période « froide » : influence des émissions primaires et présence de processus secondaire.....	312
IV.2.4.2. Période « chaude » : impact de la photooxydation et identification de marqueurs de processus secondaires.....	316
IV.2.5. Estimation du risque cancérogène.....	319
IV.3. Etude en chambre de simulation atmosphérique.....	320
IV.3.1. Protocole expérimental.....	320
IV.3.2. Formation de composés organosoufrés suite à la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène.....	321
IV.3.2.1. Identification des composés organosoufrés.....	321
IV.3.2.2. Influence des conditions expérimentales sur la formation des composés organosoufrés.....	325
IV.3.2.3. Identification des composés organosoufrés dans des particules d'air ambiant.....	327
IV.3.3. Impact radiatif de l'AOS issu de la photooxydation des HAP en phase gazeuse : absorption du rayonnement dans le domaine UV-Visible.....	328

IV.3.4. Influence des conditions expérimentales sur la composition chimique de l'AOS.....	332
IV.3.4.1. Impact de l'acidité sur la composition chimique de l'AOS.....	332
IV.3.4.1.1. Conditions humides.....	332
IV.3.4.1.2. Conditions sèches.....	336
IV.3.4.2. Impact de la nature des particules sur la composition chimique de l'aérosol.....	338
IV.3.4.3. Etude au niveau moléculaire : identification de réactions de catalyse acide.....	340
Conclusions et perspectives.....	343
Références.....	351
Annexes.....	379
A1 : Description des origines primaires et/ou secondaires de certains OHAP, NHAP et produits d'oxydation des HAP issus de la littérature.....	380
A2 : Concentrations des NHAP mesurées dans le SRM 1649b, NIST (urban dust).....	390
A3 : Concentrations des cétones et quinones mesurées dans le SRM 1649b, NIST (urban dust).....	391
A4 : Concentrations des aldéhydes et anhydrides mesurées dans le SRM 1649b, NIST (urban dust).....	392
A5 : Concentrations des NHAP mesurées dans le SRM 2975, NIST (diesel particulate matter).....	393
A6 : Concentrations des OHAP mesurées dans le SRM 2975, NIST (diesel particulate matter).....	393
Publications et communications.....	395

Introduction

L'atmosphère représente une enveloppe essentielle pour le système Terre, notamment à travers son rôle de protection des radiations solaires et celui d'effet de serre, permettant d'avoir les conditions au sol nécessaires au développement de la vie. Cette enveloppe est constituée de couches concentriques définies essentiellement par leur stratification thermique. La troposphère, dans laquelle nous vivons, représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Elle est essentiellement constituée de composés gazeux (78,08 % de diazote et 20,95 % de dioxygène) et représente le premier réceptacle des émissions naturelles et anthropiques. Malgré leur très faible contribution à la masse totale de l'atmosphère, la multitude des autres composés chimiques peut avoir des impacts très importants, tant au niveau global qu'à l'échelle régionale ou locale. Outre les espèces gazeuses, l'atmosphère est aussi un compartiment environnemental qui contient de la matière sous forme condensée et l'aérosol atmosphérique représente aujourd'hui un enjeu majeur, à la fois dans le changement climatique et au niveau sanitaire.

Les particules atmosphériques jouent un rôle fondamental à l'échelle globale en agissant sur le climat, à travers les différents processus d'absorption, de réflexion ou de diffusion du rayonnement solaire, mais aussi en étant impliquées dans la formation des nuages. Dans les modèles de réchauffement climatique, les aérosols représentent encore la variable présentant la plus grande incertitude quant à l'estimation du forçage radiatif qui leur est associé. Cette incertitude est notamment liée à la diversité de leur nature, à la variabilité de leur taille et à leur composition chimique complexe.

La problématique de la qualité de l'air représente un autre enjeu majeur en lien avec l'atmosphère terrestre pour notre société. En 2012, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé que la pollution atmosphérique entraîne annuellement la mort prématurée de 7 millions de personnes dans le monde, dont 3,7 millions sont causées par une mauvaise qualité de l'air extérieur. Depuis, l'air extérieur a été classé comme globalement cancérigène par l'IARC (Classe 1). Parmi les polluants atmosphériques, les particules sont ici particulièrement ciblées, en tant que principales responsables de maladies respiratoires comme le cancer du poumon. Leur impact sur la santé humaine dépend de nombreux facteurs tels que du volume d'air inspiré, de la personne exposée mais aussi de la taille des particules et de leur nature physico-chimique. D'une façon générale, plus une particule est petite, plus elle atteindra profondément le système respiratoire. La présence de composés toxiques au sein même des particules pourra accroître leur effet nuisible sur la santé.

Dans l'atmosphère, parmi les différentes familles de molécules chimiques retrouvées en phase particulaire, les Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) présentent des propriétés toxiques parmi les plus importantes. Au sein des CAP, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont les composés qui ont été les plus étudiés jusqu'ici. Ils constituent un

groupe de molécules dont la surveillance dans l'air ambiant est effective dans de nombreux pays. Les HAP sont des composés ubiquistes dans l'environnement, majoritairement émis dans l'atmosphère lors de processus de combustion incomplète de la matière organique et ayant un caractère cancérigène et mutagène avéré. Le benzo[a]pyrène, cancérigène certain, a ainsi été défini comme un des marqueurs de l'exposition par inhalation de la population au risque cancérigène. Bien que les autres HAP affichent aussi différents niveaux importants de toxicité, seule le benzo[a]pyrène a une valeur cible dans l'air ambiant fixée à 1 ng.m^{-3} en moyenne annuelle sur les PM_{10} . Parmi les autres CAP, les HAP fonctionnalisés, comme les oxy-HAP (OHAP) et les nitro-HAP (NHAP) sont reconnus comme étant des mutagènes directs, ne nécessitant pas d'activation enzymatique pour exprimer leur caractère toxique. Malgré cette mutagenicité, parfois beaucoup plus importante que leurs HAP parents, ces composés oxydés ont été jusqu'ici largement moins étudiés que les HAP. De plus, ces composés sont à la fois primaires puisqu'ils peuvent être émis lors de combustions incomplètes simultanément aux HAP, mais aussi formés secondairement dans l'atmosphère à travers l'oxydation des HAP en phases gazeuse et particulaire. La multiplicité des sources de ces composés complique la détermination de leur provenance dans l'atmosphère et peu de méthodologies existent encore aujourd'hui pour discerner leurs sources. Les CAP présents en phase gazeuse pourront aussi, à travers des processus d'oxydation et de conversion gaz/particule, participer à la formation d'Aérosol Organique Secondaire (AOS) participant, au-delà des impacts sur la qualité de l'air et donc sur la santé, aux impacts des particules sur le climat.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'attache à la caractérisation au niveau moléculaire, de l'aérosol organique en lien avec les composés polyaromatiques, pouvant avoir des impacts globaux importants, à la fois du fait de leur effets toxiques mais aussi de leur propriétés radiatives. Il s'articule autour de deux approches complémentaires. Dans une première partie, une étude de terrain a été menée afin de (i) caractériser les composés polyaromatiques dans l'air ambiant, (ii) déterminer leur impact sanitaire, mais aussi (iii) évaluer leurs sources primaires et secondaires afin de proposer des molécules marqueurs de sources. Dans une deuxième partie, une étude de réactivité en chambre de simulation atmosphérique a été réalisée afin d'étudier, en système simplifié, la formation d'AOS suite à la photooxydation de HAP gazeux et de caractériser l'aérosol formé, dans le but final d'identifier de nouveaux marqueurs de chimie secondaire associés à la réactivité des HAP. Cette étude a été complétée, par une investigation des propriétés radiatives de l'aérosol généré en chambre de simulation atmosphérique, à travers la caractérisation croisée de l'analyse moléculaire et de la mesure de l'absorption UV-Vis des composés présents dans les particules.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de 4 parties :

- Le premier chapitre se consacre à la description du contexte de l'étude et de l'état des connaissances concernant les composés aromatiques polycycliques, leurs propriétés physico-chimiques, leurs sources et leur réactivité dans l'atmosphère.
- Le deuxième chapitre décrit les collaborations effectuées, les lieux d'études, l'instrumentation ainsi que les méthodologies utilisées lors de cette thèse.
- Le troisième chapitre présente les résultats sous forme de cinq articles scientifiques. Les deux premiers articles décrivent les résultats obtenus lors d'une collaboration avec l'INERIS, portant sur la mesure des CAP présents en phases gazeuse et particulaire sur un site de fond urbain (Grenoble – Les Frênes) pendant une année (2013). Les niveaux de concentrations et leur évolution, la répartition gaz/particule, une estimation de l'impact sanitaire de ces composés ainsi que de leurs origines primaires et secondaires sont présentés dans ces articles. Les articles 3, 4 et 5 sont relatifs à l'étude de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène, dont les expériences ont été réalisées en chambre de simulation atmosphérique en collaboration avec Jason Surratt et Matthieu Riva de l'Université de Caroline du Nord à Chapel Hill. L'article 3 décrit particulièrement la formation et l'identification de composés de types organosoufrés suite à la photooxydation de ces deux HAP en phase gazeuse. Le quatrième article traite des propriétés d'absorption UV-Vis des particules générées suite à la photooxydation des HAP en phase gazeuse en lien avec leur composition chimique. Enfin, l'article 5 présente les variations de composition de l'aérosol au niveau moléculaire en fonction de différentes conditions expérimentales et l'identification voies de formation des produits identifiés.
- Enfin, le quatrième chapitre présente une brève synthèse des résultats (rédigée en français), ainsi que les conclusions de ce travail et les perspectives associées.

Partie I

Contexte Scientifique

Partie I. Contexte scientifique : Composés Aromatiques Polycycliques


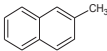






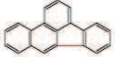







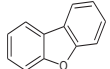
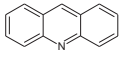

I.1. Propriétés physico-chimiques

I.1.1. Structures et concentrations atmosphériques

Les composés aromatiques polycycliques (CAP) sont des composés chimiques formés d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés et agencés de manière linéaire, angulaire ou en grappe. La famille des CAP peut être divisée en plusieurs sous-catégories (Tableau I.1):

- les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) uniquement constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces composés sont de par leur structure des composés plans et leur famille est constituée de plus d'une centaine de composés chimiques,
- les HAP fonctionnalisés contenant au moins un groupement chimique lié au(x) cycle(s) aromatique(s) par des liaisons σ ou π . Les HAP fonctionnalisés ayant une fonction oxygénée comme par exemple les fonctions aldéhyde (CHO) ou cétone (C=O) sont appelés les oxy-HAP ou OHAP et les HAP ayant une fonction chimique nitré (-NO₂) sont regroupés sous la terminologie nitro-HAP ou NHAP,
- les HAP contenant au sein de leur structure cyclique au moins un hétéroatome tel que le soufre, l'azote ou l'oxygène,
- Et les HAP contenant à la fois au moins un hétéroatome et au moins un groupement fonctionnel.

Tableau I.1 : Exemples de composés aromatiques polycycliques et leurs propriétés physico-chimiques associées (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

Composés polyaromatiques	Formule développée	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Coefficient de partage octanol-eau : log Kow	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Pression de vapeur saturante à 25 °C (Pa)
HAP					
Naphtalène		128	3,3	31	10,4
2-méthylnaphtalène		142	3,87	28	9
Acénaphtylène		152	4,07	16,1	9.10 ⁻¹
Acénaphène		154	3,98	3,8	3.10 ⁻¹
Phénanthrène		178	4,45	1,1	9.10 ⁻²
Fluoranthène		202	4,9	0,26	1,2.10 ⁻³
Pyrène		202	4,88	0,132	6.10 ⁻⁴
Benzo[a]pyrène		252	6,04	0,0038	7.10 ⁻⁷
Benzo[b]fluoranthène		252	6,06	0,0015	6,7.10 ⁻⁵
Benzo[ghi]pérylène		276	6,5	0,00026	1,3.10 ⁻⁸
Indéno[1,2,3-cd]pyrène		276	6,58	0,0025	1,2.10 ⁻⁸
HAP fonctionnalisés					
2-nitrofluoranthène		247			
Acénaphténone		168			
1-naphtol		144			1,32*
9,10-anthracènequinone		208			
Anhydride-1,8-naphtalique		198			
Hétéro HAP					
Dibenzofurane		168			
Acridine		179			
Dibenzothiophène		184			

* valeur de pression de vapeur saturante issue du Handbook of Chemistry and Physics.

De par leur ubiquité, leurs propriétés toxiques avérées et leurs concentrations dans l'atmosphère, les HAP sont les CAP qui ont été les plus étudiés. Ils ont été mesurés dans l'atmosphère à la fois en zone urbaine (Tolis *et al.*, 2015 ; Wei *et al.*, 2015), péri-urbaine (Khan *et al.*, 2015 ; Cvetkovic *et al.*, 2015), rurale (Degrendele *et al.*, 2010 ; Masiol *et al.*, 2013) ou encore dans les atmosphères polaires (Masclet *et al.*, 1995 ; Lohmann *et al.*, 2009). Leurs concentrations sont de l'ordre de quelques pg.m⁻³ à quelques dizaines ou centaines de ng.m⁻³. Les concentrations atmosphériques des OHAP sont du même ordre de grandeur que celles des HAP, allant de 10 pg.m⁻³ à 10 ng.m⁻³ (Wilson *et al.*, 1995 ; Allen *et al.*, 1997 ; Yassaa *et al.*, 2001 ; Del Rosario Sierra,

2006 ; Liu *et al.*, 2006 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Walgraeve *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2011 ; Ringuet *et al.*, 2012c ; Keyte *et al.*, 2013). Les NHAP sont quant à eux 10 à 100 fois moins abondants dans l'atmosphère avec des concentrations allant de 0,1 pg.m⁻³ à 1 ng.m⁻³ (Gupta *et al.*, 1996 ; Dimashki *et al.*, 2000 ; Marino *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Albinet *et al.*, 2008a ; Wang *et al.*, 2011 ; Ringuet *et al.*, 2012c ; Huang *et al.*, 2014). D'une façon générale, les concentrations des CAP sont dépendantes du composé considéré, de la proximité de leurs sources d'émission et de la saison.

I.1.2. Pression de vapeur saturante

De par leur diversité structurelle, les propriétés physico-chimiques des composés polyaromatiques sont très différentes. Ainsi, la pression de vapeur saturante de ces composés diminue lorsque la masse moléculaire des molécules augmente. Par exemple, le naphthalène, considéré comme le plus petit des HAP (avec deux noyaux benzéniques) a une pression de vapeur saturante de 10,4 Pa à 25°C alors que le phénanthrène qui a un cycle aromatique supplémentaire a une pression de vapeur saturante de 9.10^{-2} Pa à 25°C soit environ deux ordres de grandeur plus basse que le naphthalène. La présence de fonction chimique sur la structure aromatique entraîne aussi une diminution de la pression de vapeur saturante. Par exemple, le 1-naphthol a une pression de vapeur saturante 10 fois plus faible que celle du naphthalène (Tableau I.1). Dans l'atmosphère, la pression de vapeur saturante va en partie régir la répartition des composés entre la phase gazeuse et les phases condensées.

I.1.3. Répartition gaz/particule

L'atmosphère est une enveloppe composée à la fois de gaz et de particules. Dans ce manuscrit, les particules en suspension dans l'air seront indifféremment désignées sous les termes « particule » et « aérosol ». Un aérosol est défini comme des particules solides ou liquides en suspension dans la phase gazeuse à l'exception des gouttelettes d'eau de nuages ou des cristaux de glace plus communément appelés hydrométéores. Dans l'atmosphère, les composés organiques dits semi-volatils peuvent se répartir entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ce processus est en partie dépendant de la pression de vapeur saturante du composé considéré (et par extension de sa masse moléculaire).

Les composés ayant 2 noyaux benzéniques comme le naphthalène seront essentiellement présents en phase gazeuse alors que les CAP qui possèdent cinq noyaux benzéniques ou plus sont principalement associés à la phase particulaire, compte tenu de leur plus faible pression de vapeur saturante (par exemple le benzo[a]pyrène dont la pression de vapeur saturante à 25 °C est de 7.10^{-7} Pa) (Figure I.1). Cette répartition gaz/particule est fortement variable en fonction des sources de CAP, de la nature de l'aérosol auquel les CAP sont associés, de la typologie du site considéré, de la saison et de la météorologie (Odabasi *et al.*, 1999 ; Albinet *et al.*, 2008a ; Wei *et al.*,

2015). Cette répartition est aussi dépendante de la température ambiante ; en hiver ces molécules auront plus tendance à être associées à la phase particulaire qu'en été car les pressions de vapeur saturante diminuent avec la température.

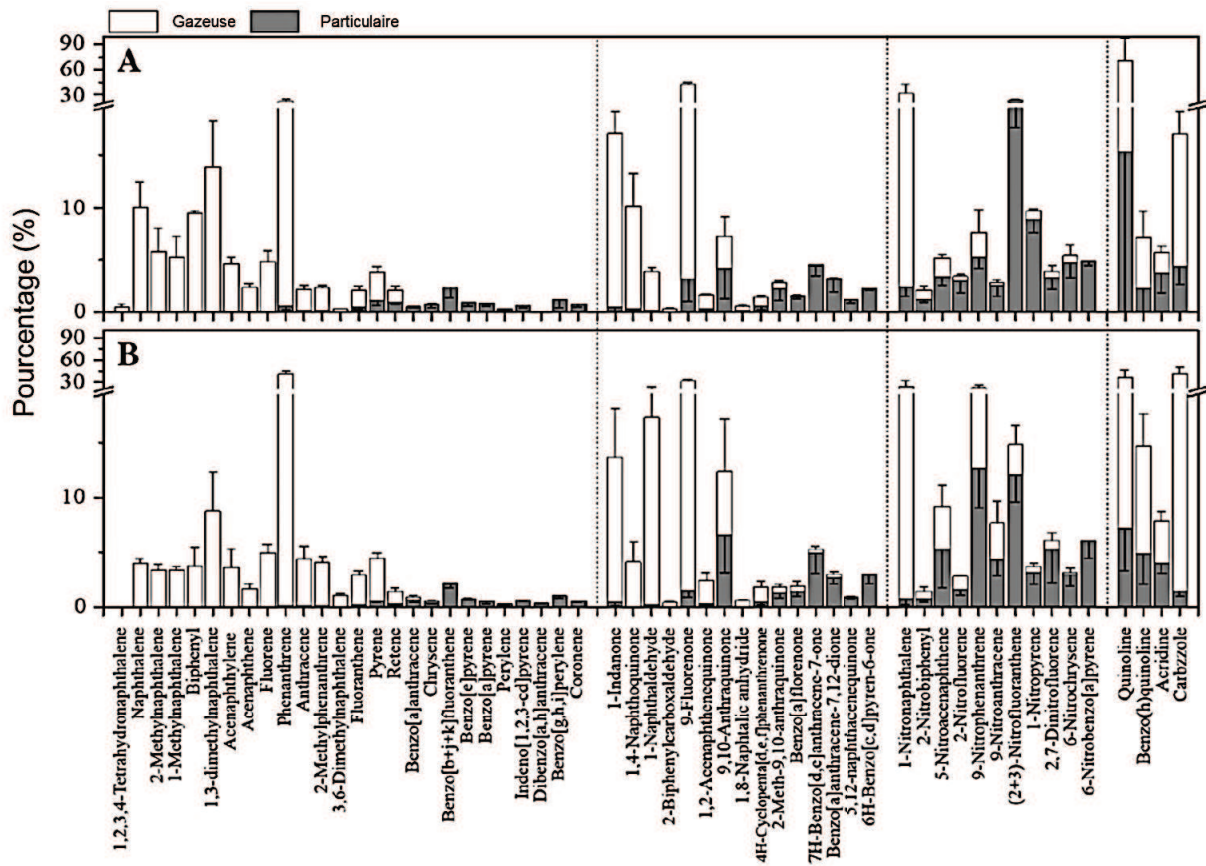


Figure I.1 : Répartition gaz/particule de quelques HAP, OHAP, NHAP et hétéro-HAP en mars (A) et en septembre (B) sur le site urbain de Xi'an en Chine (d'après Wei et al., 2015).

Dans l'atmosphère, la pression de vapeur saturante seule ne permet pas de décrire la répartition gaz/particule des CAP. A l'équilibre, cette répartition dépend de deux types de processus : l'adsorption de ces composés sur la surface de particules préexistantes et l'absorption de ces composés au sein de l'aérosol organique. Cette répartition est notamment décrite par Pankow en 1994 à l'aide du coefficient de partage $K_{p,i}$ ($\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$) défini par :

$$\text{Eq. I.1} \quad K_{p,i} = \frac{C_{p,i}}{C_{g,i} \times C_p}$$

Avec

$C_{p,i}$ la concentration du composé en phase particulaire ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

$C_{g,i}$ sa concentration en phase gazeuse ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

C_p la concentration totale en particules ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

Ce coefficient de partage peut aussi être décrit de manière théorique (Eq. 2). Cette formule comporte deux termes: le premier terme de la formule décrit les processus d'adsorption des CAP

sur les particules alors que le second décrit les processus d'absorption des CAP au sein de la matière organique particulaire.

$$\text{Eq. I.2} \quad K_{p,i} = \frac{N_s \times a_{TSP} \times T \times e^{(Q_l - Q_v)/RT}}{1600 \times \rho_L} + \frac{f_{om} \times 760 \times RT}{MW_{om} \times \zeta_{om} \times \rho_L \times 10^6}$$

Avec

T :	température en K
R :	constante des gaz parfait de 8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
N _s :	nombre de sites d'adsorption en site.cm ⁻²
Q _l , Q _v :	enthalpie de désorption et de vaporisation respectivement en J.mol ⁻¹
a _{TSP} :	surface spécifique de l'aérosol en m ² .g ⁻¹
ρ _L :	pression de vapeur saturante du composé en Torr à la température T
f _{om} :	fraction de matière organique
MW _{om} :	masse moléculaire moyenne des composants de la matière organique en g.mol ⁻¹
ζ _{om} :	coefficient d'activité du composé dans la matière organique

La connaissance de la répartition des composés entre les phases gazeuse et particulaire atmosphériques représente notamment un enjeu sanitaire fort puisque la présence de ces composés sur la phase particulaire favorise leur transfert et leurs actions sur les organismes.

I.1.4. Impact sanitaire des CAP

L'aérosol atmosphérique contient une multitude de composés, qu'ils soient présents en phases gazeuse et/ou particulaire comme les métaux, les PCB (polychlorobiphényles), les PCDD (polychlorodibenzo-p-dioxines) ou les CAP, présentant un caractère toxique pouvant affecter les organismes vivants notamment à travers la respiration (Degrendele *et al.*, 2010 ; Garrison *et al.*, 2014 ; Tolis *et al.*, 2015).

I.1.4.1 Les voies d'exposition des CAP à travers l'organisme

Les CAP présents en phase gazeuse ont un temps de résidence limité dans l'organisme. A l'inverse, les composés présents au sein de la phase particulaire pourront y rester plus longtemps car le dépôt des particules dans le système respiratoire, favorise les échanges de ces molécules avec le système sanguin (Borström *et al.*, 2002). La phase particulaire atmosphérique représente donc un support de choix dans le transfert des CAP dans l'organisme. Globalement, plus une particule est petite, plus elle va pouvoir atteindre profondément le système respiratoire (Brown *et al.*, 2013). Les particules dont le diamètre est supérieur à 10 µm sont arrêtées au niveau des voies respiratoires supérieures (nez et pharynx). Les particules pouvant avoir un impact sur la santé sont celles dont le diamètre est inférieur à 10 µm, car elles pourront pénétrer à l'intérieur du système

respiratoire. Enfin, les particules ayant un diamètre compris entre 5 et 10 μm pourront se poser sur l'arbre broncho-pulmonaire et celles dont le diamètre est inférieur à 5 μm seront susceptibles de se déposer sur les bronchioles et les alvéoles (Kim *et al.*, 2015).

Dans la troposphère, les CAP sont majoritairement présents sur la fraction fine de l'aérosol (D_p (diamètre particulaire) < 2,5 μm) (Allen *et al.*, 1997 ; Ravindra *et al.*, 2008 ; Albinet *et al.*, 2008b ; Kawanaka *et al.*, 2008 ; Di Filippo *et al.*, 2010 ; Ringuet *et al.*, 2012a ; Ladji *et al.*, 2013 ; Di Filippo *et al.*, 2015). Allen *et al.*, 1996 ont par exemple montré sur le site urbain de Boston que le benzo[a]pyrène (B[a]P) était essentiellement présent sur les particules de diamètre compris entre 0,1 et 2,5 μm (Figure I.2). Sa présence sur les particules les plus fines favorise ainsi son transfert vers les alvéoles pulmonaires augmentant ainsi les risques sanitaires associés.

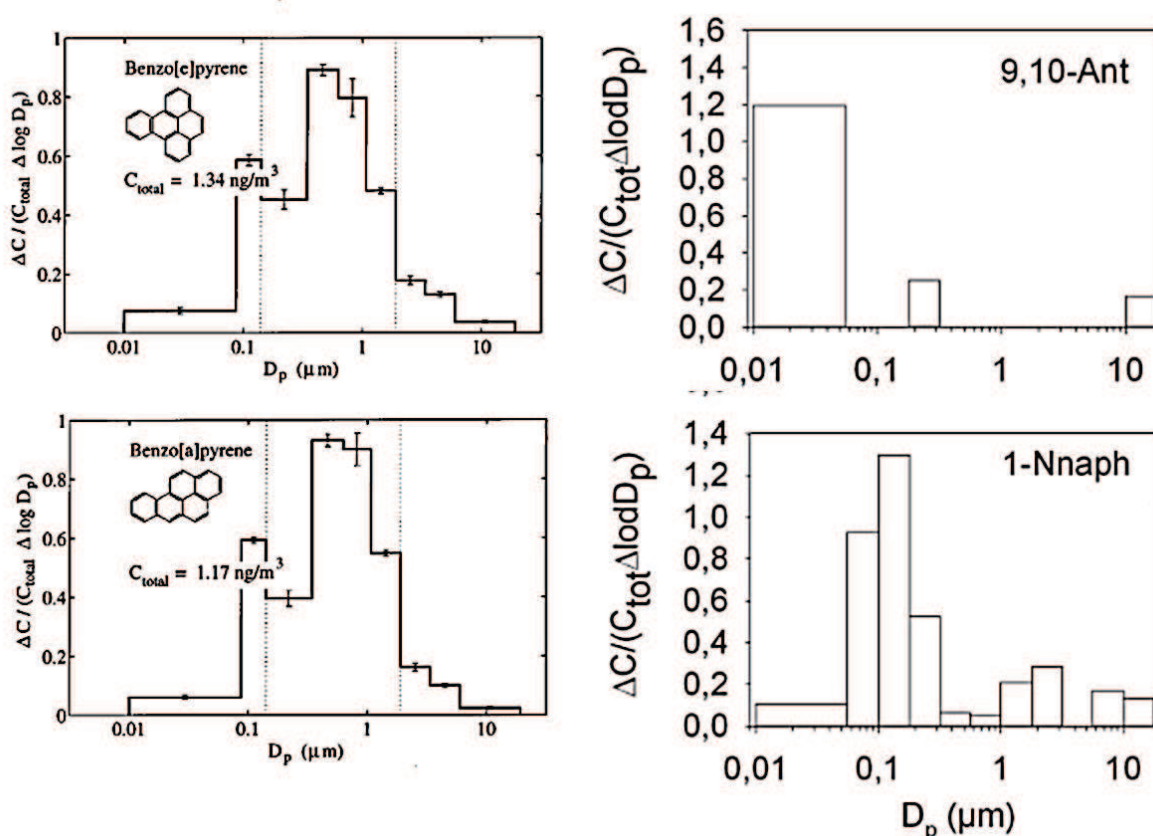


Figure I.2 : Distribution de certains CAP en fonction de la taille des particules mesurées sur le site urbain de Boston (MA, USA) par Allen *et al.*(1996) pour le benzo[e]pyrène, et le benzo[a]pyrène et sur le site péri-urbain de Palaiseau (France) par Ringuet *et al.*(2012a) pour la 9,10-anthraquinone (9,10-Ant) et le 1-nitronaphtalène (1-Nnaph).

I.1.4.2. Propriétés cancérigènes et mutagènes des CAP

Au niveau sanitaire, les HAP sont les composés qui ont été les plus étudiés parmi tous les composés aromatiques polycycliques. Selon le type d'exposition (à court ou long terme) leurs effets sur la santé seront différents. Lors d'une exposition à long terme, les HAP peuvent avoir un caractère cancérigène, tératogène et génotoxique sur les organismes (Kim *et al.*, 2013). Les HAP sont des molécules pro-génotoxiques qui nécessitent une activation métabolique pour exercer leur caractère génotoxique. Différentes voies d'activation métabolique des HAP existent et l'une d'entre elles consiste en l'oxydation des HAP par les enzymes P450, conduisant à la formation de diols-époxydes dont certains stéréoisomères sont établis comme cancérigènes. Les métabolites alors formés pourront selon leur nature se lier à des molécules biologiques comme les protéines, l'ARN et l'ADN, provoquant ainsi un dysfonctionnement de l'organisme et aboutir à terme au développement de cancers (Xue et Warshawsky, 2005). Le benzo[a]pyrène est un HAP dont l'impact cancérigène est avéré (IARC, 2010) (Tableau I.2). Il est considéré comme le traceur du risque cancérigène des HAP dans l'air ambiant dont une valeur cible de concentration de 1 ng.m^{-3} sur la fraction des PM_{10} (particules de diamètre $< 10 \text{ }\mu\text{m}$) en moyenne annuelle a été instaurée par la Directive 2004/107/CE (European Official Journal, 2004). Du fait de leur aspect toxique et persistant dans l'environnement, l'US-EPA (United States-Environmental Protection Agency) a d'ailleurs classé 16 HAP comme polluants prioritaires, c'est-à-dire que ces composés doivent être mesurés en routine dans différents compartiments environnementaux (Tableau I.2).

Tableau I.2: Classement par l'IARC (International Agency for Research on Cancer) et FET (facteur d'équivalence toxique) de quelques HAP, HAP oxygénés (OHAP) et HAP nitrés (NHAP) selon leurs propriétés cancérigènes (IARC, 2013).

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Classement IARC	FET	Références
HAP				
Naphtalène*	128	2B	0,05	ANSES, 2013
1-Méthylnaphtalène	142	-	0,0025	Durant <i>et al.</i> , 1996
2-Méthylnaphtalène	142	-	0,001	Nisbet et LaGoy, 1992
Acénaphtylène*	152	-	0,001	
Acénaphthène*	154	3	0,001	
Fluorène*	166	3	0,001	Doornaert et Pichard, 2006
Anthracène*	178	3	0,01	
Phénanthrène*	178	3	0,001	
Fluoranthène*	202	3	0,001	Hester et Harrison, 1998
Pyrène*	202	3	0,001	
Chrysène*	228	2B	0,01	
Benz[a]anthracène*	228	2B	0,1	Doornaert et Pichard, 2006
Benzo[b]fluoranthène*	252	2B	0,1	
Benzo[k]fluoranthène*	252	-	0,1	
Benzo[j]fluoranthène	252	-	0,1	OEHHA, 2011
Benzo[a]pyrène*	252	1	1	
Benzo[e]pyrène	252	3	0,002	
Indéno[1,2,3-cd]pyrène*	276	3	0,1	Doornaert et Pichard, 2006
Benzo[ghi]perylène*	276	3	0,01	
Dibenz[a,h]anthracène*	278	2A	1	
Coronène	300	3	0,001	
OHAP				
9,10-Anthraquinone	208	2B	0,018	Durant <i>et al.</i> , 1996
1-Hydroxyanthraquinone	224	2B	-	
2-Méthyl-1-nitroanthraquinone	267	2B	-	
NHAP				
1-Nitronaphtalène	173	3	-	
2-Nitronaphtalène	173	3	-	
5-Nitroacénaphthène	199	2B	0,01	OEHHA, 2011
2-Nitrofluorène	211	2B	0,01	
9-Nitroanthracène	223	3	0,0032	
2-Nitrofluoranthène	247	-	0,05	Durant <i>et al.</i> , 1996
3-Nitrofluoranthène	247	3	-	
1-Nitropyrene	247	2A	0,1	
2-Nitropyrene	247	3	-	OEHHA, 2011
4-Nitropyrene	247	2B	0,1	
6-Nitrochrysène	273	2A	10	
7-Nitrobenz[a]anthracène	273	3	-	
3-Nitrobenzanthrone	275	2B	-	
3,7-Dinitrofluoranthène	292	2B	-	
3,9-Dinitrofluoranthène	292	2B	-	Durant <i>et al.</i> , 1996
1,3-Dinitropyrene	292	2B	0,031	
1,6-Dinitropyrene	292	2B	10	
1,8-Dinitropyrene	292	2B	1	OEHHA, 2011
6-Nitrobenzo[a]pyrène	297	3	-	

* : substance classée par l'US-EPA comme prioritaire

Classement de l'IARC :

- Groupe 1 : substance cancérigène ;
 Groupe 2A : substance probablement cancérigène ;
 Groupe 2B : substance possiblement cancérigène ;
 Groupe 3 : substance inclassable quant à sa cancérogénicité.

Contrairement aux HAP, la majorité des HAP fonctionnalisés (NHAP ou OHAP) ne nécessitent pas d'activation enzymatique pour se combiner aux molécules biologiques et exprimer leur potentiel mutagène. D'un point de vue toxicologique, de nombreuses études ont montré que les NHAP semblent présenter un potentiel mutagène et cancérigène beaucoup plus important que leurs HAP parents [respectivement 2.10^5 fois plus mutagène et 10 fois plus cancérigène (Rosenkranz et Mermelstein, 1985)]. Les composés les plus mutagènes et cancérigènes sont les 6-nitrochrysène, 1-nitropyrene, 3-nitrobenzanthrone (Enya *et al.*, 1997), 3-nitrobenz[a]anthracène, 3,7-dinitrofluoranthène, 3,9-dinitrofluoranthène, 4-nitropyrene, 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene et 1,8-dinitropyrene (Durant *et al.*, 1996 ; Durant *et al.*, 1998 ; Taga *et al.*, 2005 ; Landvik *et al.*, 2007 ; Øvrevik *et al.*, 2010 ; Yang *et al.*, 2010 ; IARC, 2013 ; Jariyasopit *et al.*, 2014a et b). Dans l'état actuel des connaissances scientifiques, aucun NHAP n'est reconnu par l'IARC comme cancérigène certain pour l'homme ; cependant, l'IARC a revu récemment le classement de plusieurs de ces composés comme des substances cancérigènes probables (2A) et possibles (2B) (IARC, 2013) (Tableau I.2). Cette réévaluation des NHAP a ainsi conduit à classer les émissions des véhicules Diesel dans le groupe 1, c'est-à-dire comme cancérigène en raison, entre autres, de la présence caractéristique de NHAP dans ces émissions (Benbrahim-Tallaa *et al.*, 2012). Parmi les OHAP, les cétones sont celles qui semblent le plus mutagène et sont donc les composés les plus étudiés (Pedersen *et al.*, 2004 ; Pedersen *et al.*, 2005). Des études sur des cellules humaines ont montré que la 6H-benzo[c,d]pyrène-6-one et l'anthanthrènequinone sont fortement mutagènes (Durant *et al.*, 1996 ; Durant *et al.*, 1998 ; Pedersen *et al.*, 2004 ; Pedersen *et al.*, 2005). A l'heure actuelle, le seul OHAP classé par l'IARC est la 9,10-anthraquinone qui est dans le groupe 2B (possiblement cancérigène) (IARC, 2012) (Tableau I.2).

Afin de pouvoir comparer l'impact toxique de ces composés présents dans l'atmosphère, les facteurs d'équivalence toxique (FET) sont utilisés (Tableau I.2). Les FET sont des paramètres relatifs permettant d'obtenir une concentration atmosphérique totale en équivalent B[a]P (ng.m^{-3}) en prenant en compte l'aspect toxique (uniquement cancérigène) des HAP et de leurs dérivés et en utilisant le B[a]P comme référence (FET égal à 1) (OEHHA, 2011).

I.1.5. Impacts sur le climat

L'impact des CAP sur l'environnement est notamment fortement lié à celui de l'aérosol, qu'il soit primaire ou secondaire c'est-à-dire formé suite à la photooxydation des CAP. Les aérosols ont un impact direct sur le climat à travers l'absorption, la diffusion ou la réflexion du rayonnement mais aussi un impact indirect à travers le rôle des particules atmosphériques comme support de nucléation dans la formation de gouttelettes nuageuses.

Selon les composés présents dans la phase particulaire, les effets directs de l'aérosol sur le climat peuvent varier. Par exemple, les composantes minérales de l'aérosol (comme les sulfates ou les nitrates inorganiques) vont plutôt réfléchir le rayonnement alors que le Black Carbon (BC) va quant à lui l'absorber (Fiore *et al.*, 2012). Le BC a une structure de type « suie », émis par les processus de combustion avec une capacité d'absorber les radiations de l'ultraviolet à l'infrarouge (Figure I.3). D'autres composés peuvent participer à l'absorption du rayonnement solaire dans

l'atmosphère et sont souvent regroupés sous le nom de Brown Carbon (BrC). Contrairement au BC, l'absorption des radiations par le BrC va fortement dépendre de la longueur d'onde considérée (Figure I.3). Ainsi, l'absorption par le BrC sera plus importante dans le proche UV et dans le visible (en dessous de 500 nm) (Laskin *et al.*, 2015).

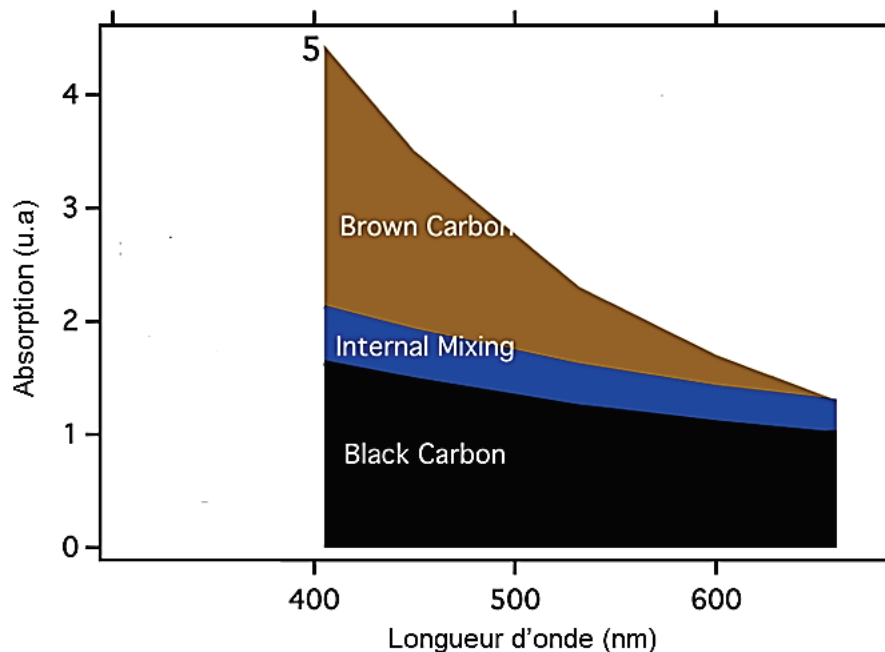


Figure I.3 : Illustration de l'absorption de 400 nm à 800 nm du Black Carbon, du Black Carbon en mélange interne avec d'autres espèces (Internal Mixing) et du Brown Carbon (Adapté de Lack et Langridge, 2013).

L'estimation de l'importance de l'absorption du rayonnement induite par le BrC, varie selon les modèles et l'échelle spatiale considérée. Globalement, l'impact du BrC apparaît comme non négligeable ; une étude a par exemple récemment montré qu'à l'échelle globale, l'absorption du rayonnement par le BrC pourraient atteindre jusqu'à 0,1-0,25 W.m⁻², ce qui correspond environ à 25 % de l'absorption due au seul BC (1,07 W.m⁻²) (Laskin *et al.*, 2015 ; Feng *et al.*, 2013).

Le BrC peut être issu de processus primaires comme les feux de forêt (Ramanathan *et al.*, 2007), la combustion de biomasse et de charbon (Chakrabarty *et al.*, 2010 ; Lack et Langridge, 2013) et les déchets biogéniques produits par les plantes (Andreae et Gelencsér, 2006). Il peut aussi être secondaire, à travers sa formation au cours de processus multiphasiques ayant lieu dans l'atmosphère (Laskin *et al.*, 2015 ; Laskin *et al.*, 2014 ; Shapiro *et al.*, 2009 ; Gelencsér *et al.*, 2003).

Afin de bien connaître l'impact du BrC sur le climat, il est donc important d'identifier ses sources secondaires dans l'atmosphère. Différentes études ont ainsi mis en évidence que l'aérosol organique secondaire (AOS) issus de la photooxydation du naphthalène avait une couleur jaune (Updyke *et al.*, 2012 ; Lambe *et al.*, 2013). La perception du BrC à travers la couleur des filtres impactés par les particules est un paramètre relatif dépendant de la quantité d'AOS formée. Pour s'affranchir de cette donnée, une variable issue de la loi de Beer-Lambert est utilisée. Cette variable est le Mass Absorption Coefficient (MAC) défini par l'Eq. 3 dont la formule est présentée ci-dessous :

$$\text{Eq. I.3} \quad \text{MAC}(\lambda) = \frac{A(\lambda) \times \ln(10)}{b \times C_{\text{mass}}}$$

Avec

MAC : coefficient d'absorption massique en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

$A(\lambda)$: absorbance de l'extrait d'AOS à une longueur d'onde donnée

b : longueur du trajet optique en cm

C_{mass} : concentration massique de l'AOS en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Updyke *et al.* (2012) ont étudié l'évolution de l'absorbance de l'AOS issu de la photooxydation du naphthalène par le radical OH en présence ou non d'oxydes d'azote (NO_x), avant et après vieillissement de cet aérosol par l'ajout de NH_3 . Cette étude a montré que l'AOS fraîchement formé avait un MAC de l'ordre de $4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 300 nm en l'absence ou présence de NO_x . Du fait de la structure aromatique du naphthalène, les valeurs du MAC sont relativement importantes. En ce qui concerne le naphthalène, après vieillissement de l'aérosol, le MAC est plus élevé en présence de NO_x , ce qui peut être expliqué par la formation de composés chromophores carbonylés et nitrés par la voie réactionnelle $\text{RO}_2 + \text{NO}$ (Updyke *et al.*, 2012).

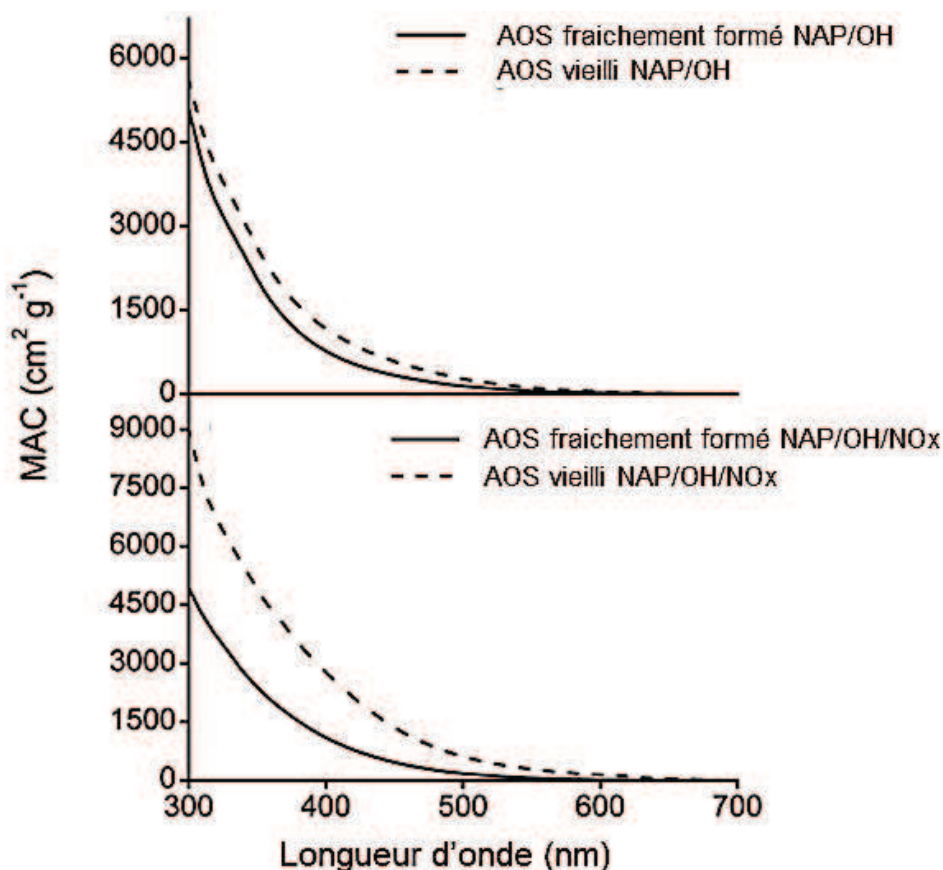


Figure I.4 : Evolution du MAC ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de l'AOS issu de la photooxydation du naphthalène en présence ou en absence de NO_x , avant et après vieillissement avec NH_3 (Updyke *et al.*, 2012).

Dans l'atmosphère, la matière organique évolue dans le temps et est sujette à des processus réactionnels de vieillissement, entraînant un changement de ses propriétés physico-

chimiques et en particulier de ses propriétés d'absorption dans l'UV-Visible (Figure I.4). Suite au vieillissement en présence de NH_3 , les valeurs du MAC de l'AOS issu du naphthalène ont tendance à augmenter (Figure I.4) (Updyke *et al.*, 2012). Lee *et al.* (2014a), ont par ailleurs montré que la photolyse de l'AOS issu du naphthalène engendre une variation de sa composition chimique, une diminution du MAC et un temps de demi-vie d'environ 15 h. L'impact de l'absorption des radiations par le BrC sera donc aussi à prendre en considération à l'échelle locale à proximité des sources d'émission.

I.2. Origines des Composés Aromatiques Polycycliques dans l'atmosphère

Dans l'atmosphère, les composés aromatiques polycycliques peuvent avoir différentes origines :

- ☐ une origine primaire : les composés sont émis directement dans l'atmosphère
- ☐ une origine secondaire : les composés sont issus de processus réactionnels prenant place dans l'atmosphère
- ☐ une origine mixte : les composés ont à la fois des origines primaires et secondaires.

La diversité des origines primaires et secondaires des CAP est présentée ci-dessous.

I.2.1. Origines primaires des CAP

I.2.1.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP sont des composés primaires émis principalement lors de processus de combustion incomplète de la matière organique. Ce sont des composés majoritairement issus (à 90 %) des activités anthropiques (Ravindra *et al.*, 2008). Les principales sources d'émission des HAP sont le secteur résidentiel, les transports, les secteurs industriels et l'agriculture (Figure I.5). A l'échelle mondiale, les sources naturelles d'émission des HAP comme les feux de forêts naturels et les éruptions volcaniques sont considérées comme négligeables face aux émissions anthropiques. Aussi peu de données sur leurs facteurs d'émissions sont disponibles dans la littérature (Ravindra *et al.*, 2008).

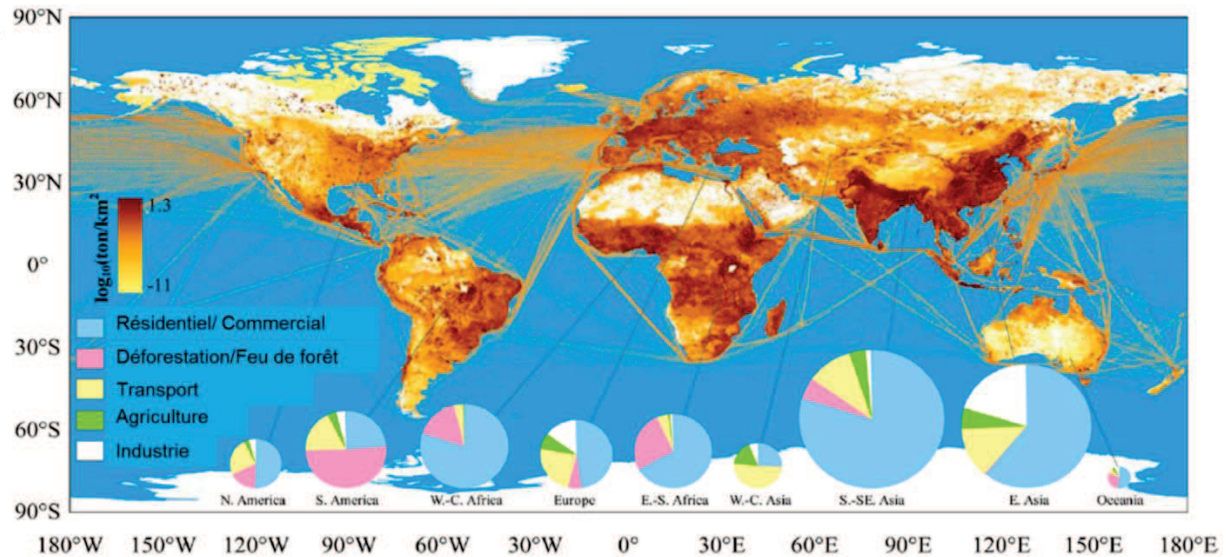


Figure I.5 : Répartition spatiale des émissions des HAP à l'échelle mondiale et description de leurs principales sources (Shen *et al.*, 2013a).

A l'échelle planétaire, le secteur résidentiel représentait en 2007, le plus grand émetteur de HAP avec 63 % des émissions totales (Shen *et al.*, 2013a). Les principales sources résidentielles de HAP sont la combustion de bois (Shen *et al.*, 2015 ; Bruns *et al.*, 2011 ; McDonald *et al.*, 2000 ; Schauer *et al.*, 2001 ; Hedberg *et al.*, 2002 ; Fine *et al.*, 2001 ; Jordan et Seen, 2005 ; Fitzpatrick *et al.*, 2007 ; Bari *et al.*, 2011 ; Eriksson *et al.*, 2014 ; Pettersson *et al.*, 2011), de gaz naturel (Rogge *et al.*, 1993a ; See et Balasubramanian, 2008), de charbon (Chen *et al.*, 2015) et de pétrole pour des activités allant du chauffage à la cuisine. En France, la combustion du bois pour les activités de chauffage représentait en 2012 la plus grande source d'émission des HAP (Secten, 2014).

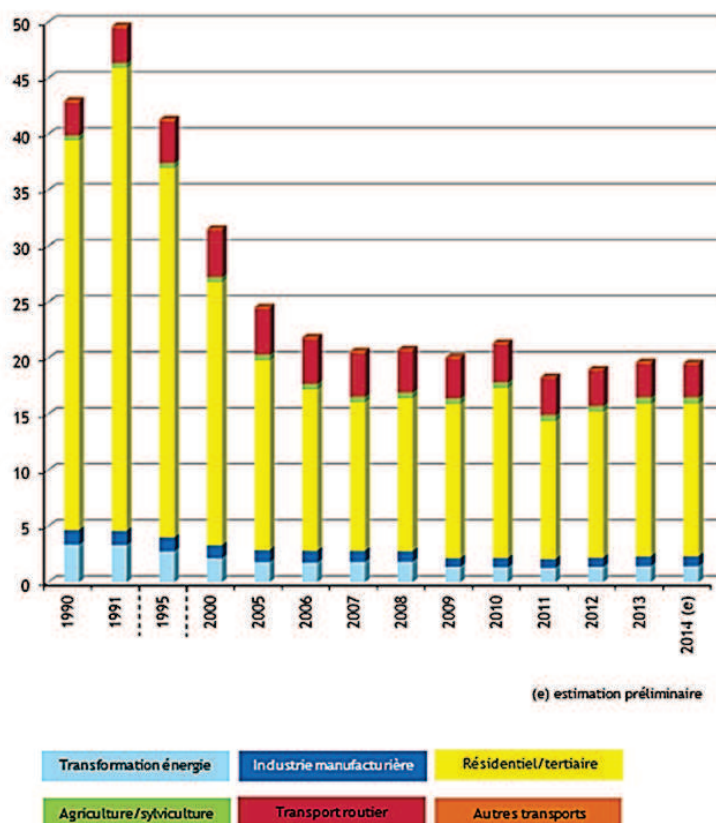


Figure I.6 : Emissions des HAP en France métropolitaine en tonnes depuis 1990 en fonction des secteurs d'activités (Secten, 2014).

Le secteur des transports représente la deuxième source d'émission des HAP dans le monde à hauteur de 13 % (Shen *et al.*, 2013a). Elle dépendra notamment du type de transport (fluvial, aérien, routier) et de la nature du carburant utilisé. En France, l'émission des HAP par les transports représentait, en 2012, 17 % des émissions totales dont la majorité provient du transport routier (Figure I.6, Secten, 2014). Les véhicules Diesel semblent émettre plus de HAP dit légers (≤ 4 cycles aromatiques) comme le fluoranthène ou le pyrène alors que les véhicules roulant à l'essence émettent plus de HAP lourds comme le benzo[a]pyrène ou le dibenz[a,h]anthracène (Miguel *et al.*, 1998). Néanmoins, l'utilisation de filtres catalytiques à particules pour les véhicules Diesel permet de réduire les concentrations en HAP pouvant aller de 40 à 90 % de réduction selon la molécule considérée (Heeb *et al.*, 2008).

Dans le monde, l'émission par le secteur industriel représente 7 % de l'émission totale des HAP. L'Asie de l'Est est le plus grand émetteur où ce secteur représente 20 % des émissions totales dont 13 % sont issus de l'industrie de production de coke (Figure I.5). En France, seulement 4 % des émissions proviennent du secteur industriel (Figure I.6).

I.2.1.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques fonctionnalisés

Contrairement aux HAP dont l'origine est uniquement primaire, les HAP fonctionnalisés peuvent avoir une origine primaire et/ou secondaire. Le Tableau I.3 et l'Annexe Tableau A1 présentent une liste non exhaustive de composés HAP fonctionnalisés de type oxygénés ou nitrés ainsi que leurs différentes origines primaires et/ou secondaires aujourd'hui élucidées dans l'atmosphère.

Ces composés peuvent être émis directement dans l'atmosphère (origine primaire) par les processus de combustion incomplète de la matière organique concomitamment à l'émission des HAP. Ils peuvent être émis par le secteur résidentiel, notamment par les activités de chauffage à travers la combustion de biomasse (Fine *et al.*, 2001 ; Fine *et al.*, 2002 ; Fine *et al.*, 2004 ; Ré-Poppi et Santiago Silva, 2002 ; Fitzpatrick *et al.*, 2007 ; Bruns *et al.*, 2015 ; Shen *et al.*, 2013b ; Ding *et al.*, 2012), de gaz de ville (Rogge *et al.*, 1993a) et de charbon (Chen *et al.*, 2015 ; Huang *et al.*, 2013 ; Shen *et al.*, 2011). Ces composés sont aussi issus des émissions du secteur des transports, que ce soit à partir des véhicules Diesel (Zielinska *et al.*, 2004 ; Heeb *et al.*, 2008 ; Huang *et al.*, 2015 ; Inomata *et al.*, 2015 ; Karavalakis *et al.*, 2010 ; Karavalakis *et al.*, 2011a et b ; Bayona *et al.*, 1988 ; Strandell *et al.*, 1994 ; Zielinska *et al.*, 2008 ; Liu *et al.*, 2015), essence (Zielinska *et al.*, 2004 ; Strandell *et al.*, 1994 ; Rogge *et al.*, 1993b), ou encore à partir des biodiesel (Karavalakis *et al.*, 2010 ; Karavalakis *et al.*, 2011a et b ; Zielinska *et al.*, 2008). L'émission des composés nitrés est plus importante à partir des véhicules Diesel par rapport aux véhicules à essence (Zielinska *et al.*, 2004). Le développement de l'utilisation du biodiesel en substitution au Diesel aura une influence sur les émissions des NHAP. Celle-ci reste cependant difficile à appréhender, compte tenu de la dépendance des facteurs d'émission au type de biodiesel utilisé, au mode de conduite et du NHAP considéré. Ainsi, l'émission de ces composés sera diminuée par l'utilisation de biodiesel ou au contraire augmentée (Karavalakis *et al.*, 2009 ; Karavalakis *et al.*, 2011a et b ; Kooter *et al.*, 2011 ; Jedynska *et al.*, 2015).

I.2.2. Origines secondaires des HAP fonctionnalisés

Les HAP fonctionnalisés peuvent aussi être issus de processus se déroulant dans l'atmosphère (Tableau I.3 et Annexe Tableau A1).

Ces composés dits secondaires pourront être formés suite aux réactions des HAP et être qualifiés comme produits de première génération ou être issus des réactions des produits d'oxydation des HAP. C'est par exemple le cas du phtaldialdéhyde, qui est issu de l'oxydation du (E)-2-formylcinnamaldéhyde qui est lui-même un produit d'oxydation du naphthalène (Figure I.7) (Kautzman *et al.*, 2010 ; Aschmann *et al.*, 2013).

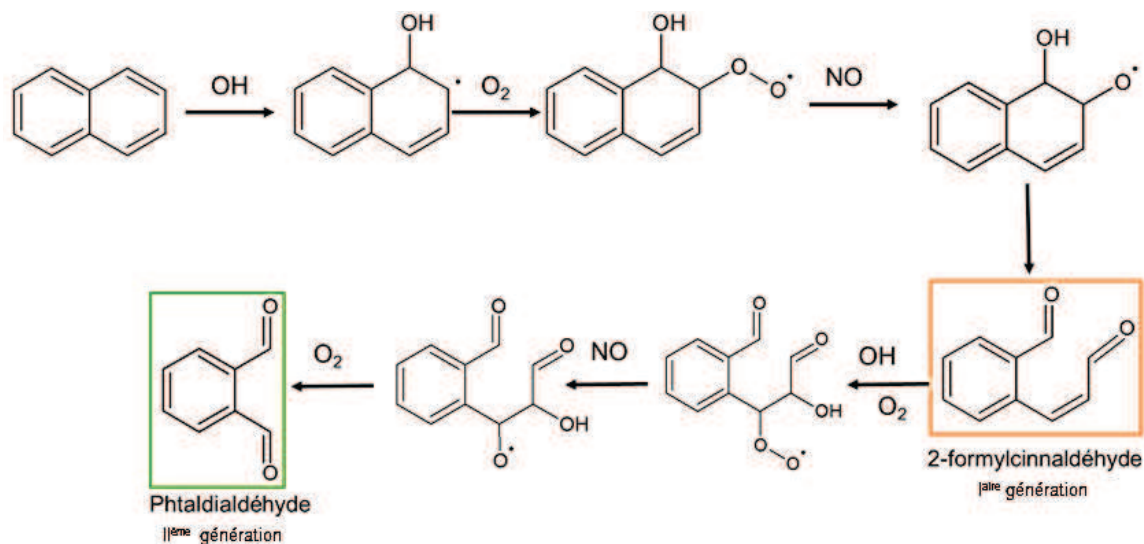


Figure I.7 : Mécanisme de formation du (E)-2-formylcinnamaldéhyde et du phtaldialdéhyde à partir de la photooxydation du naphtalène en présence de NOx (adapté de Kautzman et al., 2010).

Ces composés pourront être formés à travers la réactivité en phase gazeuse, par des réactions hétérogènes ou à travers des processus multiphasiques des CAP dans l'atmosphère. Le biphenyl-2,2'-dicarboxaldéhyde est par exemple formé en phase gazeuse par l'oxydation du phénanthrène par le radical OH (Lee et Lane, 2010) ou par l'ozone (Kwok *et al.*, 1994 ; Zhang *et al.*, 2010) mais aussi en phase hétérogène par l'oxydation par l'ozone du phénanthrène déposé sur des particules minérales (Perraudin *et al.*, 2007) ou d'acide azélaïque (Zhang *et al.*, 2010).

Un composé pourra aussi être issu des réactions de plusieurs HAP différents comme la 9-fluorénone qui pourra être issue de l'oxydation du phénanthrène et du fluorène par le radical OH en phase gazeuse (Lee et Lane, 2010 ; Kwok *et al.*, 1997).

Tableau I.3 : Origines primaires et secondaires de quelques OHAP, NHAP et produits d'oxydation des HAP.

Composé	Origines primaires		Origines secondaires		
	Combustible	Références	Précurseur	Oxydants	Réactivité phase gazeuse ou hétérogène Références
Phtaldialdéhyde			Naphtalène	OH	Lee et Lane, 2009 ; Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Wang <i>et al.</i> , 2007a ; Chan <i>et al.</i> , 2009
			2-formylcinnamaldéhyde	OH NO ₃ O ₃	Gaz Aschmann <i>et al.</i> , 2013
Anhydride phtalique	Déchets ménagers	Sidhu <i>et al.</i> , 2005	Naphtalène	OH	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Kleindienst <i>et al.</i> , 2012 ; Lane et Tang, 1995 ; Wang <i>et al.</i> , 2007a
	Diesel	Bayona <i>et al.</i> , 1988 ; Sidhu <i>et al.</i> , 2005	2-formylcinnamaldéhyde Naphtalène	OH Cl	Aschmann <i>et al.</i> , 2013 Riva, 2013
			Phtaldialdéhyde	h ν et OH	Wang <i>et al.</i> , 2006
2-formylcinnamaldéhyde			Naphtalène	OH	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Wang <i>et al.</i> , 2007a ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Nishino <i>et al.</i> , 2012
				NO ₃ OH/NO ₂	Gaz Gaz Hétérogène Riva, 2013 Brussol <i>et al.</i> , 1999
1-acénaphténone	Bois	Fitzpatrick <i>et al.</i> , 2007 ; Bruns <i>et al.</i> , 2015	Acénaphène	OH Cl NO ₃ h ν	Zhou et Wenger, 2013a ; Sauret- Szczepanski et Lane, 2004 Riva, 2013 Zhou et Wenger, 2013a ; Riva, 2013
			Acénaphthylène	OH NO ₃	Reyes <i>et al.</i> , 1998 Zhou et Wenger, 2013b Zhou et Wenger, 2013b
Biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde			Phénanthrène	OH	Lee et Lane, 2010
				NO ₃	Wang <i>et al.</i> , 2007b
				O ₃	Kwok <i>et al.</i> , 1994 ; Zhang <i>et al.</i> , 2010 ; Wang <i>et al.</i> , 2007b ; Perraudin <i>et al.</i> , 2007 ; Zhang <i>et al.</i> , 2010

2-nitroanthracène	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015	Anthracène	OH NO ₃ NO ₂	Gaz Hétérogène	Atkinson et Arey, 1994 ; Arey <i>et al.</i> , 1989 Arey <i>et al.</i> , 1989 Chen et Zhu, 2014
2-nitrofluoranthène			Fluoranthène	OH NO ₃	Gaz Hétérogène	Atkinson et Arey, 1994 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1990 Pitts <i>et al.</i> , 1985
3-nitrofluoranthène	Diesel Essence Charbon Biomasse Biodiesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 Zielinska <i>et al.</i> , 2004 Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Shen <i>et al.</i> , 2013b Karavalakis <i>et al.</i> , 2011	Fluoranthène	NO ₃	Hétérogène	Pitts <i>et al.</i> , 1985
4-nitropyrène	Diesel	Heeb <i>et al.</i> , 2008	Pyrène	OH NO ₃	Gaz	Atkinson et Arey, 1994 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1990
1-nitropyrène	Biodiesel Diesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 ; Zielinska <i>et al.</i> , 2008 Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Inomata <i>et al.</i> , 2015 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011	Pyrène Pyrène	NO ₃ NO ₂	Gaz Hétérogène	Pitts <i>et al.</i> , 1985 ; Zhang <i>et al.</i> , 2011a Wang <i>et al.</i> , 1999 ; Miet <i>et al.</i> , 2009b
2-nitropyrène			Pyrène	OH NO ₃	Gaz	Arey <i>et al.</i> , 1986 Pitts <i>et al.</i> , 1985
6-nitrobenzo[a]pyrène	Diesel Charbon Biodiesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011	Benzo[a]pyrène	OH/NO ₂ NO ₂	Hétérogène	Cazaunau <i>et al.</i> , 2010 Kristovich et Dutta, 2005 ; Cazaunau <i>et al.</i> , 2010 ; Carrara <i>et al.</i> , 2010

Les oxy-HAP pourront être formés par réactivité en phase gazeuse ou hétérogène en présence de OH, NO₃, NO₂ ou d'ozone. C'est par exemple le cas de l'acénaphthénone qui pourra être issue des réactions de l'acénaphthène et de l'acénaphtylène avec les radicaux OH (Zhou et Wenger, 2013a et b ; Sauret-Szczepanski et Lane, 2004) et NO₃ (Zhou et Wenger, 2013a et b). La réactivité de l'acénaphthène avec le radical Cl en phase gazeuse peut aussi conduire à la formation d'acénaphthénone (Riva, 2013) ainsi que par photolyse de l'acénaphthène enrobé sur des particules de silice (Reyes *et al.*, 1998).

Les nitro-HAP seront plutôt formés en phase gazeuse par la réaction du radical NO₃, ou après initiation par le radical OH en présence de NO₂ et/ou en phase hétérogène en présence de NO₂ ou de NO₃. C'est le cas par exemple du 2-nitroanthracène qui sera formé en phase gazeuse par oxydation de l'anthracène par le radical OH (Atkinson et Arey, 1994 ; Arey *et al.*, 1989) ou par NO₃ (Arey *et al.*, 1989). Il pourra aussi être formé par oxydation de l'anthracène présent sur des particules de chlorure de sodium en présence de NO₂ (Chen et Zhu, 2014).

Comme présenté précédemment, les sources de HAP fonctionnalisés peuvent être diverses selon leurs nombreuses origines primaires et/ou secondaires. L'appréhension et la connaissance de leur présence dans l'atmosphère sont compliquées par la diversité des sources et limitées par le faible nombre de travaux réalisés tant sur les mesures à l'émission que sur la réactivité.

I.2.3. Traceurs moléculaires de processus

Afin d'appréhender et de décrire au mieux les différentes sources primaires et/ou les réactions secondaires ayant lieu dans l'atmosphère, la recherche de marqueurs moléculaires de processus est indispensable. La mesure dans l'atmosphère de ces molécules peut permettre de connaître la source primaire de certaines masses d'air ou d'appréhender les processus secondaires (de chimie en phase gazeuse, phase condensée ou de formation d'aérosol organique secondaire) dans l'atmosphère à un instant *t* sur un site de mesure donné.

Pour qu'un composé soit considéré comme un traceur de source ou de processus dans l'atmosphère, celui-ci doit être spécifique à une seule source d'émission ou un type de processus de formation donné. Il doit aussi être relativement stable dans l'atmosphère, c'est-à-dire peu affecté par les différents processus physico-chimiques. Enfin, ce composé doit être facilement mesurable. De par la réactivité des composés organiques dans l'atmosphère, l'utilisation du mot marqueur au lieu de celui de traceur a été proposée en considérant qu'un marqueur est plus réactif qu'un traceur (Nozière *et al.*, 2015).

I.2.3.1 Marqueurs de sources d'émissions primaires

Certaines molécules sont utilisées comme marqueurs spécifiques de processus d'émissions primaires de composés dans l'atmosphère. Parmi ces marqueurs spécifiques, le lévoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), le galactosan (1,6-anhydro- β -D-galactopyranose) et le mannosan (1,6-anhydro- β -D-mannopyranose), qui sont des monosaccharides anhydres émis lors de la pyrolyse à plus de 300 °C de la cellulose (Shafizadeh et Sekiguchi, 1984), sont utilisés comme marqueurs de la combustion de biomasse (Simoneit *et al.*, 1999). Les méthoxyphénols sont aussi émis par la combustion de biomasse et sont notamment utilisés comme marqueurs de la pyrolyse de la lignine (Schauer *et al.*, 2001 ; McDonald *et al.*, 2000). Enfin, les hopanes et les stéranes sont eux spécifiques à la combustion d'huile et sont utilisés comme marqueurs d'émissions véhiculaires (Rogge *et al.*, 1993a).

I.2.3.2. Marqueurs de processus secondaires

D'autres composés marqueurs sont utilisés afin de remonter aux processus réactionnels dits secondaires ayant eu lieu dans l'atmosphère et notamment aux processus de formation d'aérosols organiques secondaires.

La formation d'aérosols organiques secondaires est un processus qui constitue en un transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase particulaire, à travers l'oxydation d'espèces en phase gazeuse et la formation de produits d'oxydation moins volatils et facilement condensables, entraînant la formation de particules par des processus physiques de nucléation et de condensation (Figure I.8).

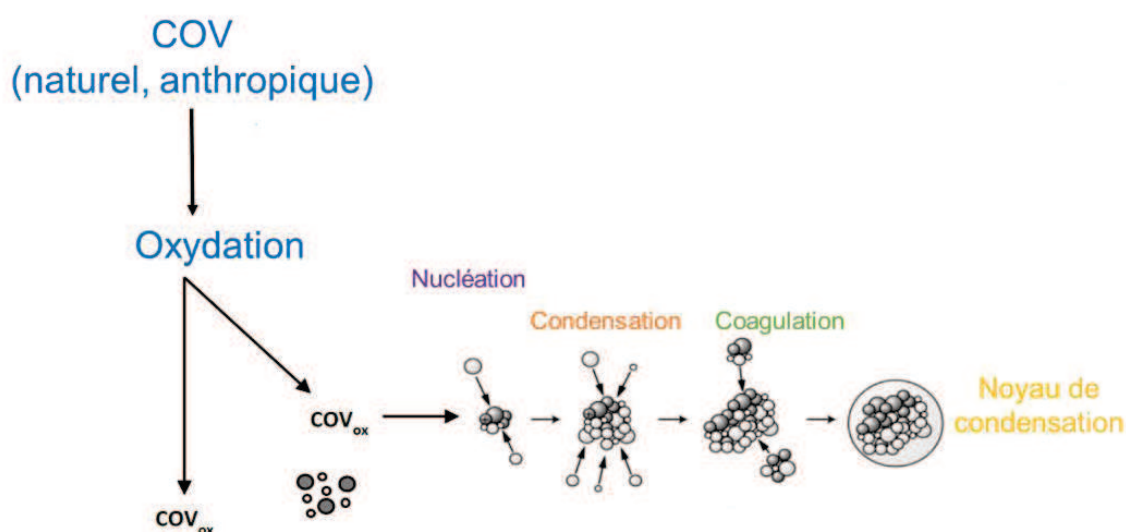


Figure I.8 : Schéma représentant les processus de formation des aérosols organiques secondaires (adapté de Delmas *et al.*, 2005).

La formation d'AOS a été mise en évidence à partir de composés biogéniques comme l'isoprène (Czoschke *et al.*, 2003 ; Lim *et al.*, 2005a ; Kroll *et al.*, 2006 ; Carlton *et al.*, 2009), les monoterpènes et les sesquiterpènes (Czoschke *et al.*, 2003 ; Larsen *et al.*, 2001 ; Jaoui *et al.*, 2013). Il existe des marqueurs de formation d'AOS à partir de composés biogéniques et notamment à partir de l'isoprène. Parmi ces marqueurs, les 2-méthyltétrols (Edney *et al.*, 2005 ; Böge *et al.*, 2006 ; Surratt *et al.*, 2006) ainsi que les dérivés organosulfatés (Surratt *et al.*, 2007) et les C₅-alcène diols (Surratt *et al.*, 2006) sont issus de la photooxydation de l'isoprène pour des faibles concentrations de NO_x. Les 2-méthyltétrols et leurs dérivés sulfatés peuvent aussi être formés en présence de NO_x suite à l'hydrolyse de composés organonitrates en présence d'eau ou de sulfate (Darer *et al.*, 2011). L'acide 2-méthylglycérique ainsi que ses dérivés organosulfatés sont marqueurs de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x (Edney *et al.*, 2005 ; Surratt *et al.*, 2006 ; Szmigielski *et al.*, 2007 ; Surratt *et al.*, 2007). Parmi les principaux marqueurs de formation d'aérosol organique secondaire issus des monoterpènes, on retrouve l'acide pinique (Christoffersen *et al.*, 1998 ; Hoffman *et al.*, 1998 ; Glasius *et al.*, 2000 ; Kamens *et al.*, 1999), l'acide pinonique (Hoffman *et al.*, 1998) et l'acide-10-hydroxy-pinonique (Surratt *et al.*, 2008) qui sont des marqueurs communs à l' α - et au β -pinène. L'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) est lui utilisé comme marqueur de formation et du vieillissement de l'aérosol organique secondaire formé à partir de l' α -pinène (Müller *et al.*, 2012). Des marqueurs de types organosulfates, nitrooxy-organosulfates et des dimères sont aussi utilisés (Surratt *et al.*, 2008 ; Iinuma *et al.*, 2007b). Les nitrooxy-organosulfates issus de la formation d'AOS à partir de l'oxydation de l' α -pinène sont notamment des marqueurs de la chimie initiée la nuit par le radical NO₃ (Iinuma *et al.*, 2007b). De plus, les organosulfates sont globalement utilisés comme des marqueurs d'influence des masses d'air anthropiques sur les biogéniques (Nguyen *et al.*, 2014a).

La formation d'AOS a aussi été mise en évidence pour les alcanes (Lim *et al.*, 2005b), les composés aromatiques (Forstner *et al.*, 1997 ; Borrás et Tortajada-Genaro, 2012 ; Ng *et al.*, 2007) comme le toluène (Kleindienst *et al.*, 2004) ou encore les composés polyaromatiques. Un nombre plus limité de marqueurs existe pour décrire la formation d'AOS issus de composés anthropiques. Les marqueurs identifiés et utilisés pour le suivi de la formation d'AOS à partir de la combustion du bois sont les méthyl-nitrocatechols étant issus de la photooxydation du m-crésol (émis par le bois) en présence de NO_x (Iinuma *et al.*, 2010). L'acide 2,3-dihydroxy-4-oxopentanoïque est lui utilisé comme un marqueur de l'aérosol organique secondaire formé suite à la photooxydation du toluène ou de certains xylènes (Kleindienst *et al.*, 2004).

I.2.3.3. Marqueurs spécifiques aux CAP

De par la diversité des CAP, de leurs sources primaires et secondaires, l'utilisation même de ces composés comme marqueurs de processus spécifiques reste aujourd'hui limitée. Néanmoins, lorsqu'un composé a une source d'émission prédominante par rapport aux autres, il est parfois utilisé comme marqueur. Parmi ces composés, on peut citer le rétène qui provient de la dégradation thermique des diterpénoïdes présents dans les conifères et qui est donc utilisé comme marqueur de la combustion de bois (Ramdahl, 1983 ; Bari *et al.*, 2010). Une étude récente a néanmoins montré que la combustion de charbon pouvait émettre des quantités de rétène encore plus importantes, aussi dans certaines régions, l'utilisation de ce marqueur est limitée (Shen *et al.*, 2012). D'autres composés sont utilisés comme marqueurs des émissions liées au transport routier. C'est le cas par exemple du benzo[ghi]pérylène et du coronène qui sont utilisés comme marqueurs des émissions des véhicules à essence (Marchand *et al.*, 2004 ; Miguel *et al.*, 1998).

Le 1-nitropyrène (1-NP) est un composé essentiellement émis lors d'émissions directes, et est notamment utilisé comme marqueur des émissions des véhicules Diesel (Murakami *et al.*, 2008). Ce dernier est largement utilisé puisqu'il ne serait pas issu de la réactivité en phase gazeuse du pyrène dans l'atmosphère (Paputa-Peck *et al.*, 1983 ; Atkinson *et al.*, 1990 ; Hayakawa *et al.*, 2000). Néanmoins, il est intéressant de noter que la réactivité du pyrène dans l'atmosphère par des processus de chimie hétérogène de type gaz/particule a été étudiée et a montré la formation du 1-nitropyrène (Carrara *et al.*, 2010 ; Miet *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2011a ; Liu *et al.*, 2012 ; Wang *et al.*, 1999 ; Ringuet *et al.*, 2012b). Cependant, la formation du 1-nitropyrène par ces processus est aujourd'hui considérée comme négligeable dans l'atmosphère en comparaison avec leurs émissions primaires.

Le 2-nitrofluoranthène (2-NFIt) est un composé uniquement formé dans l'atmosphère par réaction du fluoranthène en phase gazeuse initiée par le radical OH en présence de NO₂ le jour (Arey *et al.*, 1986) ou par le radical nitrate (NO₃) la nuit (Atkinson *et al.*, 1990). Il est alors considéré comme un marqueur de la formation secondaire des NHAP en phase gazeuse. Afin d'apprécier l'origine primaire ou secondaire des dérivés nitrés des HAP, le rapport [2-NFIt]/[1-NP] est généralement utilisé (Ciccioli *et al.*, 1996 ; Marino *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007, 2008a ; Ringuet *et al.*, 2012a et c ; Bandowe *et al.*, 2014 ; Huang *et al.*, 2014 ; Wang *et al.*, 2014). En considérant que les 2-nitrofluoranthène et 1-nitropyrène se dégradent dans l'atmosphère à une vitesse similaire (Fan *et al.*, 1996), un rapport [2-NFIt]/[1-NP] supérieur à 5 indique une origine secondaire prédominante des NHAP alors qu'un rapport inférieur à 5 met en avant leur origine primaire.

A travers différents processus physico-chimiques, les CAP peuvent participer à la formation d'aérosol organique secondaire (I.3.2.). Pour pouvoir appréhender l'importance de ces processus notamment en zone urbaine, où les concentrations en HAP sont les plus importantes, des

marqueurs de la formation d'AOS issus de la dégradation des HAP et notamment à partir du naphthalène et des méthyl-naphthalènes ont été proposés dans la littérature.

Le 4-nitro-1-naphtol a été proposé comme marqueur de la formation d'AOS à partir du naphthalène. Ce composé est issu de l'oxydation par le radical OH du 1-nitronaphtalène lui-même formé suite à la photooxydation du naphthalène, et observé uniquement en présence de NO_x (Kautzman *et al.*, 2010). Il n'a de plus pour l'instant jamais été détecté dans des émissions primaires.

L'acide phtalique et ses dérivés méthylés ont aussi été proposés comme marqueurs de formation d'AOS respectivement, à partir du naphthalène et de ses dérivés méthylés. Leur formation au cours des expériences effectuées en chambre de simulation atmosphérique est observée à la fois en présence ou en absence de NO_x (Kleindienst *et al.*, 2012). L'utilisation de l'acide phtalique comme marqueur d'AOS dans l'atmosphère reste encore sujette à discussion puisque ce composé est par ailleurs issu de l'hydrolyse de l'anhydride phtalique, connu aussi pour être un composé primaire émis dans l'atmosphère par l'industrie du plastique (Kautzman *et al.*, 2010).

I.3. Réactivité des CAP dans l'atmosphère

I.3.1. Réactivité en phase gazeuse

La réactivité des CAP en phase gazeuse a été particulièrement étudiée dans le cas des HAP. Les études de réactivité des HAP fonctionnalisés ou des produits d'oxydation des HAP en phase gazeuse restent aujourd'hui encore limitées. En phase gazeuse, les CAP peuvent réagir avec le radical hydroxyle le jour, le radical nitrate en fin de soirée ou la nuit, avec l'ozone pour certains composés ou encore le radical Cl présent dans les atmosphères marines (Figure I.9) (Atkinson *et al.*, 2007 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Riva, 2013). Selon leurs propriétés d'absorption du rayonnement dans le domaine UV-Visible, les CAP peuvent aussi être photolysés dans l'atmosphère.

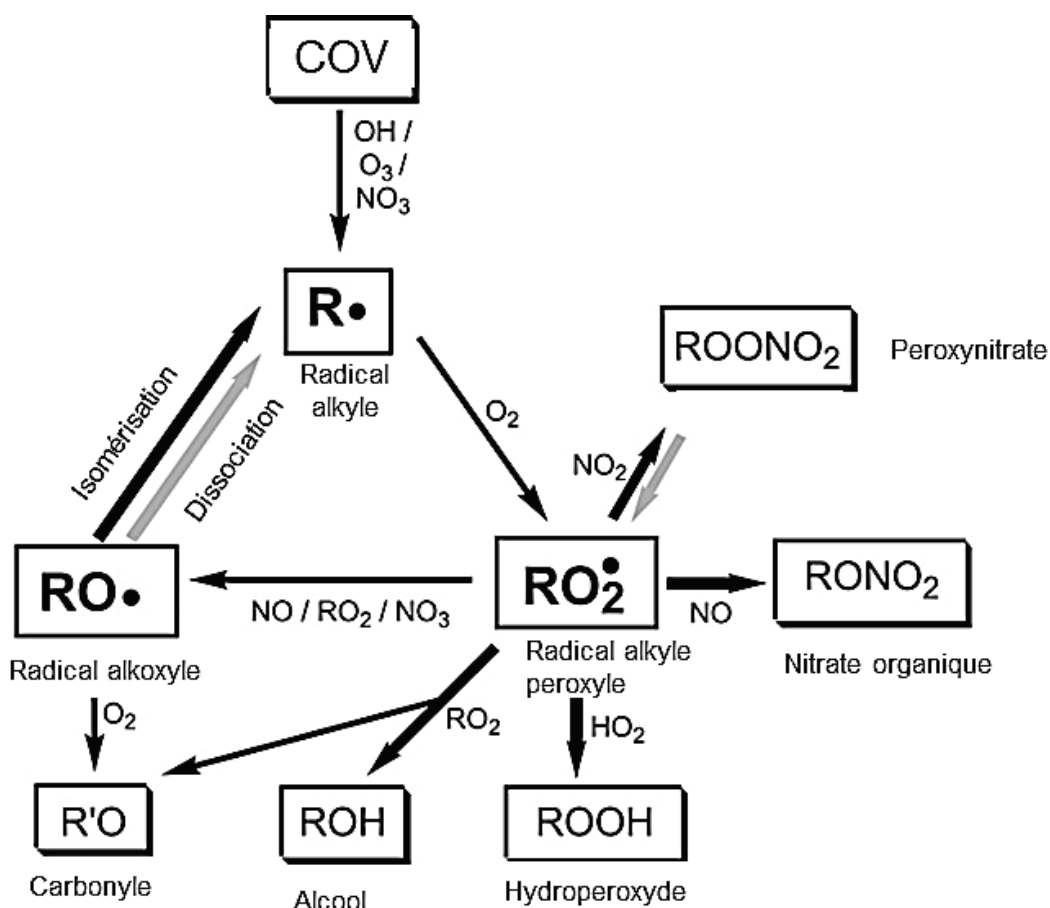


Figure I.9 : Schéma simplifié des voies réactionnelles des COV en phase gazeuse dans l'atmosphère (adapté de Kroll et Seinfeld, 2008) Les flèches les plus épaisses représentent des voies réactionnelles pouvant entraîner une baisse de la volatilité des espèces chimiques.

I.3.1.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Dans l'atmosphère, les HAP présents en phase gazeuse sont les HAP les plus légers (nombres de cycles ≤ 4). De par leur propriétés physiques, ces composés n'absorberont que très peu pour une longueur d'onde supérieure à 290 nm et seront donc peu impactés par une dégradation directe par photolyse. La principale voie de dégradation des HAP en phase gazeuse se fera à travers leur réactivité avec le radical OH, NO₃ ou encore pour certains l'ozone (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Constantes de vitesse de réaction en phase gazeuse (à 298 K et à pression atmosphérique) de différents HAP avec OH, O₃ et NO₃ (Atkinson *et al.*, 2007 ; Finlayson-Pitts *et Pitts*, 2000).

HAP	Constante de vitesse en (cm ³ .molécule ⁻¹ .sec ⁻¹)		
	OH	NO ₃	O ₃
Naphtalène	2,16×10 ⁻¹¹	3,6×10 ⁻²⁸ × [NO ₂]	< 2×10 ⁻¹⁹
1-méthylnaphtalène	5,3×10 ⁻¹¹	7,7×10 ⁻²⁸ × [NO ₂]	< 1,3×10 ⁻¹⁹
2-méthylnaphtalène	5,2×10 ⁻¹¹	1,08×10 ⁻²⁷ × [NO ₂]	< 4×10 ⁻¹⁹
Acénaphène	1,0 ×10 ⁻¹⁰	4,6×10 ⁻¹³	< 5×10 ⁻¹⁹
Acénaphthylène	1,1 ×10 ⁻¹⁰	5,5×10 ⁻¹²	5,5 ×10 ⁻¹⁶
Fluorène	1,3 ×10 ⁻¹¹	3,5×10 ⁻¹⁴	< 2×10 ⁻¹⁹
Phénanthrène	3,1 ×10 ⁻¹¹	1,2×10 ⁻¹³	4,0×10 ⁻¹⁹
Anthracène	1,3 ×10 ⁻¹⁰		

Dans le cas du naphtalène et des méthylnaphtalènes, leur réaction avec le radical hydroxyle est la source la plus importante de dégradation dans l'atmosphère (Tableau I.4). La réactivité avec le radical hydroxyle et le radical nitrate sur les HAP peut se faire selon deux voies : d'une part à travers l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un cycle aromatique ou sur le groupement méthylé ou d'autre part, par l'addition de l'oxydant sur un cycle aromatique, conduisant à la formation d'un adduit OH-HAP ou NO₃-HAP, pouvant ensuite réagir avec NO₂ ou O₂ (Figure I.10). Des études ont montré que la voie d'addition de l'oxydant est la voie majoritaire que ce soit pour les HAP mais aussi pour les HAP substitués comme les méthylnaphtalènes (Atkinson *et al.*, 2007 ; Phousongphouang et Arey, 2003b).

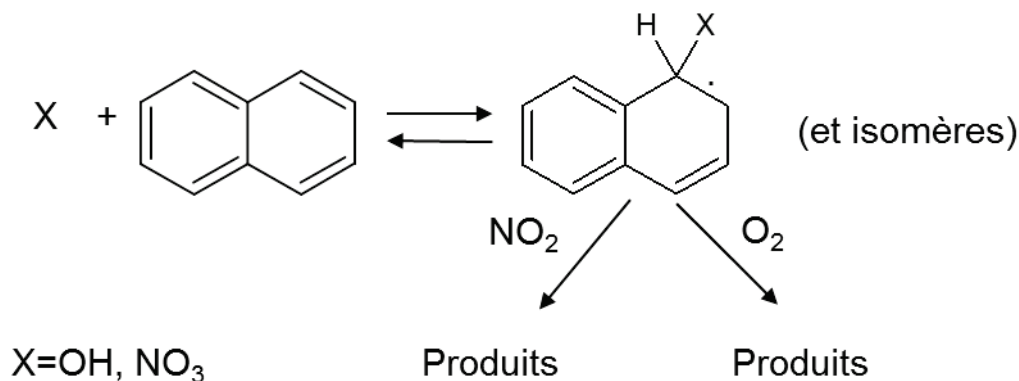


Figure I.10 : Voies de formation et de réaction des adduits OH-HAP ou NO₃-HAP (d'après Sasaki *et al.*, 1997).

La présence du groupement méthyle sur un cycle aromatique va induire une plus grande densité électronique sur les atomes de carbone en position ortho et para. Ainsi, la réactivité des HAP méthylés avec les radicaux OH et NO₃ sera plus importante que celle du naphtalène (Tableau I.4) (Calvert *et al.*, 2002).

En phase gazeuse, la réactivité des HAP avec l'ozone a été montrée pour certains composés comme l'acénaphthylène et le phénanthrène (Zhou et Wenger, 2013b ; Wang *et al.*, 2007b ; Zhang *et al.*, 2010 ; Reisen et Arey, 2002). La réactivité avec l'acénaphthylène est relativement importante

($5,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) car l'ozone peut s'additionner sur la double liaison insaturée et induire la rupture de cette liaison C=C à travers la formation d'un ozonide primaire, pouvant mener au biradical de Criegee (Zhou et Wenger, 2013b) (Figure I.11).

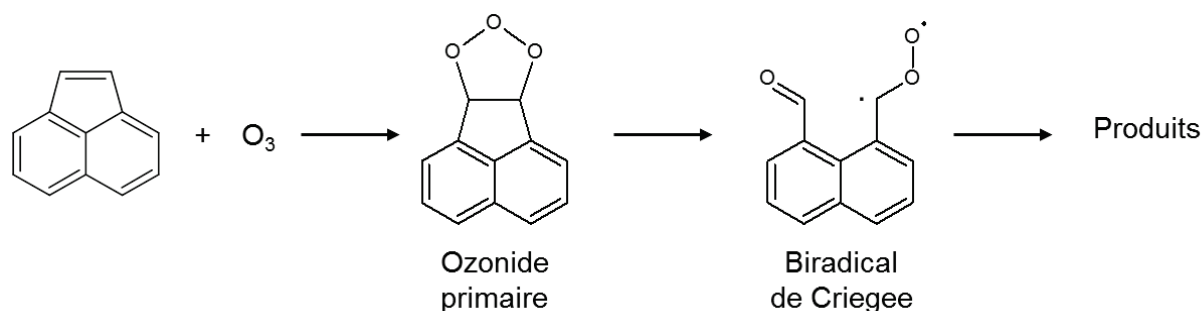


Figure I.11 : Réactivité de l'acénaphthylène avec l'ozone à travers la formation d'un biradical de Criegee (adapté de Zhou et Wenger, 2013a).

La réactivité de ces composés en phase gazeuse entraînera la formation de produits oxygénés et/ou de composés nitrés en présence de NO_x ou du radical nitrate. Les produits seront formés par ouverture d'un cycle aromatique ou au contraire par une voie de rétention de la structure cyclique. Les composés dicarbonylés comme le formylcinnamaldéhyde dans le cas du naphthalène sont considérés comme les produits majoritaires en phase gazeuse de la réaction du naphthalène et des méthyl-naphthalènes avec le radical OH (Wang *et al.*, 2007a).

I.3.1.2. Les HAP fonctionnalisés ou produits d'oxydation des HAP

L'étude de la réactivité en phase gazeuse des HAP fonctionnalisés ou des produits d'oxydation des HAP a été réalisée sur les produits formés suite aux réactions des naphthalènes. L'étude de la réactivité des HAP fonctionnalisés issus de HAP plus lourds (nombre de cycles > 2) présente une double difficulté expérimentale provenant de leur présence à la fois en phases gazeuse et particulaire du fait de leur faible pression de vapeur saturante (d'où la difficulté à les générer en phase gazeuse pour étudier leur réactivité) mais aussi de la difficulté d'accès à des étalons de référence pour ces molécules.

Dans l'atmosphère, certains de ces composés vont être directement photolysés en phase gazeuse du fait de la présence de groupements chromophores absorbant une partie du rayonnement solaire. La photolyse des nitronaphthalènes a été largement étudiée et a permis de mettre en évidence que cette voie semble être leur principale dégradation en phase gazeuse (Atkinson *et al.*, 1989 ; Phouongphouang et Arey, 2003a). En effet, Phouongphouang et Arey, (2003a) ont étudié la photolyse des nitronaphthalènes (NN) et méthyl-nitronaphthalènes (MNN) en phase gazeuse et ont montré que les durées de vie correspondant aux photolyses des 1-nitronaphthalène, 1-méthyl-2-nitronaphthalène, 1-méthyl-4-nitronaphthalène, 1-méthyl-5-

nitronaphtalène, 2-méthyl-4-nitronaphtalène, 2-méthyl-5-nitronaphtalène, 2-méthyl-8-nitronaphtalène sont inférieures à 15 min et que celles du 2-nitronaphtalène, 2-méthyl-6-nitronaphtalène, 1-méthyl-6-nitronaphtalène et 1-méthyl-3-nitronaphtalène sont inférieures à 1h (pour un $\text{JNO}_2=0,312 \text{ min}^{-1}$). Pour rappel, la durée de vie des nitronaphtalènes en considérant leur réactivité avec le radical hydroxyle étant environ de deux jours, la photolyse représente alors la plus grande source de dégradation des nitronaphtalènes (Atkinson *et al.*, 1989). Les produits d'oxydation formés lors de la photolyse du 1-nitronaphtalène sont principalement la 1,4-naphtoquinone et le 2-nitro-1-naphtol.

De la même façon que pour les nitronaphtalènes, la voie principale de dégradation de composés oxygénés comme la 1,4-naphtoquinone, le (E)-2-formylcinnamaldéhyde ou encore le phtaldialdéhyde est la photolyse directe (Atkinson *et al.*, 1989 ; Nishino *et al.*, 2009 ; Aschmann *et al.*, 2013 ; Wang *et al.*, 2006). En effet, les temps de vie du (E)-2-formylcinnamaldéhyde dans l'atmosphère sont d'environ 9 jours par réaction avec l'ozone, 13 h par oxydation avec NO_3 , 7 h par réaction avec OH et 23 min par photolyse (Aschmann *et al.*, 2013). La photolyse du (E)-formylcinnamaldéhyde conduit à la formation du (Z)-2-formylcinnamaldéhyde, de deux composés non identifiés ayant un rapport masse/charge de 160 m/z et de l'anhydride phtalique (en faible quantité) (Aschmann *et al.*, 2013).

La réactivité des CAP en phase gazeuse conduit notamment à la formation de composés plus oxydés ayant potentiellement des pressions de vapeur saturante plus faibles que celles des réactifs initiaux et pouvant ainsi participer à la formation d'aérosols organiques secondaires.

I.3.2. Formation d'aérosols organiques secondaires

Différentes études ont montré la formation d'aérosols organiques secondaires à partir du naphtalène, des méthyls et diméthyl-naphtalènes, de l'acénaphène, de l'acénaphylène, du phénanthrène et de l'anthracène et sont présentées dans le Tableau I.5. La formation d'AOS à partir du 1-nitronaphtalène a aussi été étudiée.

La formation d'AOS va dépendre de différents paramètres comme la présence de particules d'ensemencement, de leur nature (Lin *et al.*, 2014 ; Chan *et al.*, 2013), leur acidité (Surratt *et al.*, 2007 ; Iinuma *et al.*, 2007b ; Zhang *et al.*, 2012b), la température (Takekawa *et al.*, 2003) qui va directement avoir un impact sur la répartition gaz/particule, l'humidité ambiante (Gallimore *et al.*, 2011 ; Nguyen *et al.*, 2011 ; Zhang *et al.*, 2012b) et la quantité de NO_x présents (Chan *et al.*, 2009 ; Kautzman *et al.*, 2010). Pour évaluer l'influence de ces paramètres sur la formation d'AOS, leur rendement de formation est communément calculé et correspond au rapport entre la masse d'AOS formée et la masse de précurseur introduit dans le système réactionnel (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Récapitulatif des différentes études portant sur la formation d'AOS à partir des CAP.

CAP	Oxydant	Particule d'ensemencement	Humidité relative	Température (K)	Rendement	Références
Naphtalène	OH	(NH ₄) ₂ SO ₄	5-8 %	299	0,71 - 0,74	Chan <i>et al.</i> , 2009
	OH/NOx	(NH ₄) ₂ SO ₄	5-8 %	299	0,19 - 0,30	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	OH	(NH ₄) ₂ SO ₄	< 3 %	298	0,18 - 0,36	Kleindienst <i>et al.</i> , 2012
	OH/NOx	(NH ₄) ₂ SO ₄	30 %		0,11 - 0,29	Shakya et Griffin, 2010
			< 5 %	294 - 297	0,08 - 0,16	Lee et Lane, 2009
	OH/NOx	-	12 %	295	-	
	Cl NO ₃	- -	< 1 % -	293 296	0,91 0,18 - 0,28	Riva, 2013
2-méthylnaphtalène	OH	(NH ₄) ₂ SO ₄	5-8 %	299	0,57 - 0,60	Chan <i>et al.</i> , 2009
	OH/NOx	(NH ₄) ₂ SO ₄	< 3 %	298	0,26 - 0,45	Kleindienst <i>et al.</i> , 2012
	OH/NOx	-	< 5 %	294 - 297	0,13 - 0,16	Shakya et Griffin, 2010
					0,03 - 0,15	
1-méthylnaphtalène	OH	(NH ₄) ₂ SO ₄	5-8 %	299	0,66 - 0,71	Chan <i>et al.</i> , 2009
	OH/NOx	(NH ₄) ₂ SO ₄	< 3 %	298	0,19 - 0,39	Kleindienst <i>et al.</i> , 2012
	OH/NOx	-	30 %		0,41 0,20	Shakya et Griffin, 2010
	OH/NOx	-	< 5 %	294 - 297	0,04 - 0,13	
1,2- Diméthylnaphtalène	OH/NOx	(NH ₄) ₂ SO ₄	5-8 %	299	0,30 - 0,31	Chan <i>et al.</i> , 2009
Acénaphène	OH/NOx	-	< 5 %	294 - 297	0,04 - 0,13	Shakya et Griffin, 2010
	OH/NOx	-	-	-	-	Sauret-Szczepanski et Lane, 2004
	Cl	-	< 1 %	293	0,98	
	OH	-	< 1 %	293	0,68	Riva, 2013
	OH/NOx	-	< 1 %	293	0,55	
	NO ₃	-	-	296	0,17 - 0,59	
	OH/NOx NO ₃	-	< 1 %	293	-	Zhou et Wenger, 2013a
Acénaphthylène	OH/NOx	-	< 5 %	294 - 297	0,03 - 0,11	Shakya et Griffin, 2010
	Cl	-	< 1 %	293	0,85	
	O ₃	-	< 1 %	293	0,23 - 0,37	
	OH	-	< 1 %	293	0,61	Riva, 2013
	OH/NOx	-	< 1 %	293	0,46	
	NO ₃	-	-	296	0,23 - 0,45	
	OH/NOx O ₃ NO ₃	-	< 1 %	293	-	Zhou et Wenger, 2013b
Phénanthrène	OH/NOx	-	-	-	-	Lee et Lane, 2010
Anthracène	O ₃ O ₃ /NOx	-	< 3 %	-	-	Zhang <i>et al.</i> , 2013a
1-nitronaphtalène	hv	-	< 1 %	295	-	Healy <i>et al.</i> , 2012

Concernant les CAP, la formation d'AOS à partir du naphtalène a été la plus étudiée puisqu'il s'agit du HAP le plus présent en phase gazeuse avec des concentrations pouvant atteindre plus de 300 ng.m⁻³ en zone urbaine (Los Angeles, en été) (Reisen et Arey, 2005). L'influence de la quantité de NOx sur la formation d'AOS à partir des HAP a été évaluée dans différentes études (Chan *et al.*, 2009 ; Kautzman *et al.*, 2010 ; Riva, 2013). La première étude réalisée a mis en évidence (à l'aide de mesures de la phase gazeuse par PTR-MS) que la phase gazeuse de l'AOS formé en présence de NOx est majoritairement composée de 2-formylcinnamaldéhyde,

d'anhydride phtalique et de phtaldialdéhyde. Ces composés sont majoritairement formés par les réactions de type $\text{RO}_2 + \text{NO}$, conduisant plutôt à des produits formés par « ouverture de cycle » (Figures I.9 et I.12). Lors d'expériences effectuées en faible quantité de NO_x , ces composés de type « ouverture de cycle » sont toujours présents mais l'abondance des produits de type « rétention de cycle » comme le naphthol et la naphtoquinone est plus importante puisque leur formation est favorisée par la voie $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ (Chan *et al.*, 2009) (Figures I.9 et I.12).

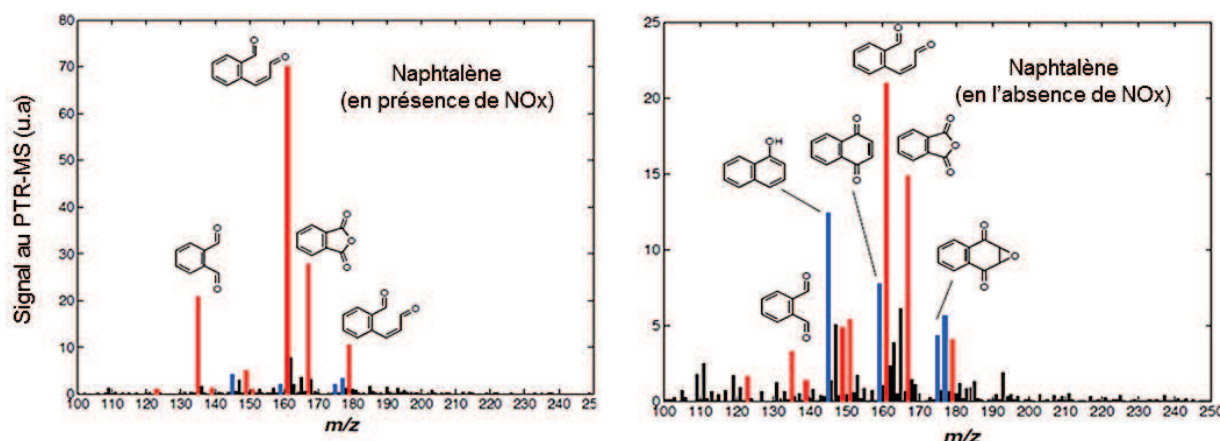




























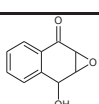


















Figure I.12 : Spectres de masses (par PTR-MS) des phases gazeuses suite aux réactions du naphthalène avec le radical OH en conditions de fortes et faibles concentrations en NO_x (d'après Chan *et al.*, 2009).

Une seconde étude réalisée par la même équipe ayant porté sur la formation d'AOS suite à la photooxydation du naphthalène a consisté à réaliser à la fois une caractérisation de la phase gazeuse à l'aide d'un GC/El/TOF-MS et d'un CIMS mais aussi de la phase particulaire par LC/ESI/Q-TOF-MS (Kautzman *et al.*, 2010). Cette analyse poussée de l'aérosol a permis d'identifier plus de 30 composés à la fois en phases gazeuse et particulaire, représentant 53 à 68 % de l'AOS formé, montrant ainsi la diversité et la complexité des voies réactionnelles amenant à la formation d'aérosols organiques secondaires (Tableau I.6). Ces expériences ont aussi mis en évidence que la formation de composés acides, notamment présents en phase particulaire, était plus importante pour de faibles niveaux de NO_x , cette formation étant favorisée par la voie réactionnelle $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$. Les composés de type oligomères ou organosulfates n'ont pas été détectés lors de ces expériences. Néanmoins, la formation d'un composé sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$), résultant de l'interaction des produits d'oxydation du naphthalène avec les particules de sulfate a été mise en évidence mais ses mécanismes de formation n'ont pas pu être élucidés (Kautzman *et al.*, 2010). La formation de dimères a par contre été démontrée lors de l'étude de la formation d'AOS à partir de la photolyse du 1-nitronaphtalène. La formation de ces dimères semble cependant être dépendante de la concentration en NO_x , qui à de forte teneur, inhibe la formation de ces oligomères (Healy *et al.*, 2012).

Tableau I.6 : Récapitulatif des différents produits d'oxydation en phases gazeuse et particulaire mis en évidence suite à l'oxydation du naphthalène en phase gazeuse avec OH et NO₃.

Molécule	MW	Formule	Oxydant	Phase	NO _x	Références
	90	C ₂ H ₂ O ₄	OH	G	E	Bunce <i>et al.</i> , 1997
	122	C ₇ H ₆ O ₂	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Riva, 2013 ; Chan <i>et al.</i> , 2009
	132	C ₉ H ₆ O	OH	G/P	E	Lee et Lane, 2009
	134	C ₈ H ₆ O ₂	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Riva, 2013 ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Lee et Lane, 2009
	134	C ₈ H ₆ O ₂	OH	G/P	E	Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Lee et Lane, 2009
	138	C ₇ H ₆ O ₃	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Riva, 2013 ; Chan <i>et al.</i> , 2009
	139	C ₆ H ₅ NO ₃	OH	P	E	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	144	C ₁₀ H ₈ O	OH NO ₃	G/P G	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Riva, 2013 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Lee et Lane, 2009 Riva, 2013
	144	C ₁₀ H ₈ O	OH	G	E	Lee et Lane, 2009
	146	C ₉ H ₆ O ₂	OH	G/P	E	Lee et Lane, 2009
	146	C ₉ H ₆ O ₂	OH	G/P	E/F	Lee et Lane, 2009 ; Riva, 2013
	148	C ₈ H ₄ O ₃	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Riva, 2013 ; Lee et Lane, 2009 ; Sasaki, 1997 ; Chan <i>et al.</i> , 2009
	148	C ₉ H ₈ O ₂	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Riva, 2013
	150	C ₈ H ₆ O ₃	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Riva, 2013 ; Chan <i>et al.</i> , 2009
	150	C ₈ H ₆ O ₃	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	154	C ₇ H ₆ O ₄	OH	P	F	Riva, 2013
	155	C ₆ H ₅ NO ₄	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	158	C ₁₀ H ₆ O ₂	OH NO ₃	G/P G	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Riva, 2013 ; Chan <i>et al.</i> , 2009 Riva, 2013
	160	C ₁₀ H ₈ O ₂	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010

	160	C ₁₀ H ₈ O ₂	OH NO ₃	G/P G	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Riva, 2013 ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Lee et Lane, 2009 Riva, 2013
	162	C ₉ H ₆ O ₃	OH	P	F	Riva, 2013
	164	C ₉ H ₈ O ₃	OH	P	F	Riva, 2013
	166	C ₈ H ₆ O ₄	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Riva, 2013
	173	C ₁₀ H ₇ NO ₂	OH NO ₃	G/P G	E	Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Lee et Lane, 2009 Riva, 2013
	174	C ₁₀ H ₆ O ₃	OH	G/P	E/F	Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Lee et Lane, 2009
	174	C ₁₀ H ₆ O ₃	OH	P	F	Riva, 2013
	174	C ₆ H ₆ O ₄ S	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	176	C ₁₀ H ₈ O ₃	OH	G/P	E/F	Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Chan <i>et al.</i> , 2009
	176	C ₁₀ H ₈ O ₃	OH	G/P	F	Lee et Lane, 2009 ; Chan <i>et al.</i> , 2009
	176	C ₁₀ H ₈ O ₃	OH	P	F	Riva, 2013
	178	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	178	C ₉ H ₆ O ₄	OH	G/P	E	Lee et Lane, 2009
	180	C ₉ H ₈ O ₄	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	182	C ₈ H ₆ O ₅	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	183	C ₇ H ₅ NO ₅	OH	P	E	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	189	C ₁₀ H ₇ NO ₃	OH NO ₃	G/P G	E	Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Lee et Lane, 2009 Riva, 2013
	189	C ₁₀ H ₇ NO ₃	NO ₃	G		Riva, 2013
	190	C ₁₀ H ₆ O ₄	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	192	C ₁₀ H ₈ O ₄	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997
	198	C ₈ H ₆ O ₆	OH	P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010

	205	$C_{10}H_7NO_4$	OH	G/P	E/F	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	205	$C_{10}H_7NO_4$	NO_3	G		Riva, 2013
	207	$C_{10}H_9NO_4$	OH	P	E	Kautzman <i>et al.</i> , 2010
	234	$C_{10}H_6N_2O_5$	OH	G	E	Bunce <i>et al.</i> , 1997
	268	$C_{10}H_8N_2O_7$	NO_3	G		Riva, 2013

E : quantité de NO_x élevée ; F : faible quantité de NO_x ; G : produit détecté en phase gazeuse ; P : produit détecté en phase particulaire

L'importance des CAP comme précurseurs d'AOS a été évaluée dans différentes études. En zone urbaine, Chan *et al.* (2009) ont estimé que les HAP pouvaient représenter 54 % de l'AOS issu des émissions des véhicules Diesel et 80 % de l'AOS issu de la combustion de bois.

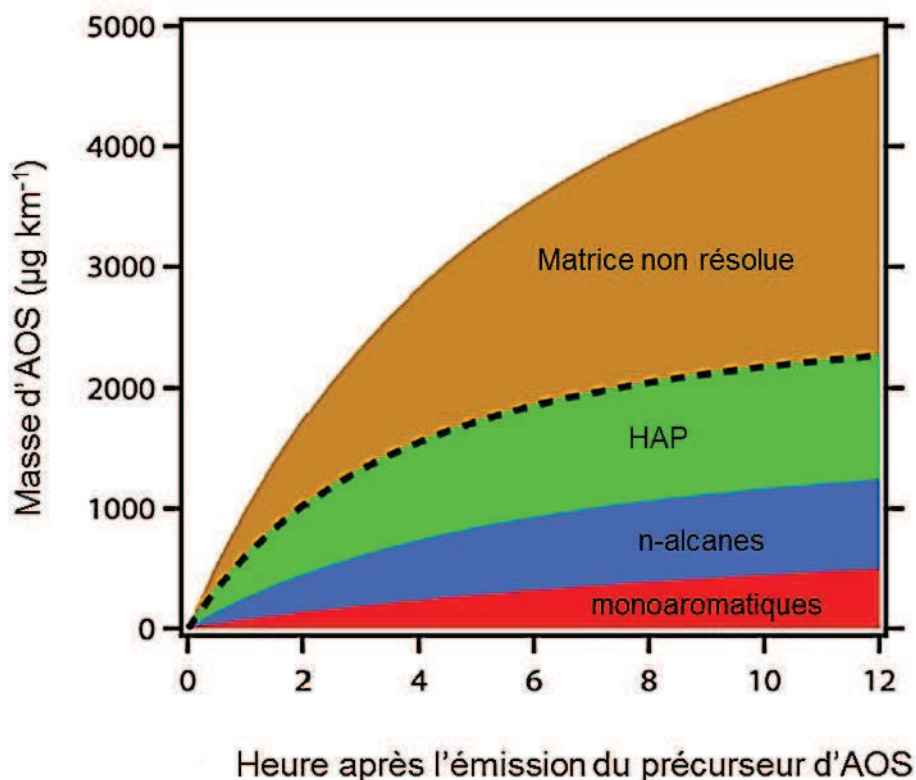


Figure I.13 : Formation d'AOS à partir des émissions Diesel et contribution de différents composés (d'après Tkacik *et al.*, 2012).

Plus récemment, une étude de Tkacik *et al.* (2012) a apporté un bémol aux résultats de Chan *et al.* (2009) quant à la proportion des HAP dans l'apport d'AOS issus des émissions des véhicules Diesel, en mettant en évidence que la formation d'AOS à partir d'alcanes était aussi importante que celle issue de la photooxydation des HAP (Figure I.13). Cohan *et al.*, (2013) ont montré que l'inclusion du naphthalène dans les modèles d'AOS peut entraîner une augmentation de la formation

d'AOS à partir des moteurs Diesel et essence allant de 1 à 10 % selon les incertitudes. La formation d'AOS à partir des HAP et des alcanes serait importante en zones urbaines (Pye et Pouliot, 2012 ; Zhang *et al.*, 2012a) et pourrait même atteindre 17,4 % de l'AOS total formé en zone urbaine à Changdao, en Chine (Yuan *et al.*, 2013).

Le transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase particulaire à travers la formation d'AOS entraîne les composés présents en phase particulaire à éventuellement subir des réactions de types hétérogène ou multiphasique.

I.3.3. Réactivité des CAP en phase hétérogène

La réactivité des CAP en phase hétérogène par photolyse ou avec différents oxydants (OH, NO₃, NO₂ et O₃) a été investiguée lors d'études précédentes. Elle a initialement portée sur l'étude de la réactivité des HAP puis s'est élargie à l'étude des HAP fonctionnalisés.

Les caractéristiques physico-chimiques des aérosols, le type de composé considéré mais aussi les conditions environnementales, comme la température et l'humidité, font partie des paramètres qui vont fortement impacter la réactivité hétérogène gaz/particule.

Dans l'atmosphère, la phase particulaire peut être sous différentes formes (liquide, solide ou encore semi-solide) et est constituée d'un mélange complexe de composés chimiques organiques et/ou inorganiques, pouvant participer aux réactions et aux processus physico-chimiques. Dans l'optique de déterminer les mécanismes de formation et de dégradation des espèces chimiques en phase particulaire, mais aussi de déterminer des constantes cinétiques en lien avec ces processus, des études en laboratoire ont d'abord été réalisées en utilisant des modèles expérimentaux simplifiés afin de mimer au mieux l'aérosol atmosphérique. Une multitude de support a ainsi été utilisée comme des phases liquides, qu'elles soient organiques (Jang et McDow, 1995 ; Warner *et al.*, 2004 ; Feilberg et Nielsen, 2000 ; Stewart *et al.*, 2010 ; Cvrckova et Ciganek., 2005) ou aqueuses (Rivas *et al.*, 2000 ; Mallakin *et al.*, 2000 ; Brahmia et Richard, 2003) notamment pour les études de photolyse. Des supports solides ont aussi été utilisés lors des études de photodégradation des CAP comme des supports inertes tels que des filtres (Pitts *et al.*, 1985 ; Kwamena et Abbatt, 2008 ; Letzel *et al.*, 1999 ; Jariyasopit *et al.*, 2014a), du verre (Cope et Kalkwarf, 1987) ou encore du gel de silice (Behymer et Hites, 1985 ; Barbas *et al.*, 1996 ; Alebic-Juretic *et al.*, 1990 ; Fioressi et Arce, 2005 ; Reyes *et al.*, 1998 ; Arce et Morel, 2013). Des particules modèles minérales (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) (Behymer et Hites, 1985 ; Brussol *et al.*, 1999 ; Ma *et al.*, 2010 ; Ma *et al.*, 2011 ; Perraudin *et al.*, 2007 ; Reyes *et al.*, 2000 ; Wang 1999 ; Romanias *et al.*, 2014), le graphite (Esteve *et al.*, 2004), l'acide azélaïque (Kwamena *et al.*, 2007 ; Liu *et al.*, 2012 ; Zhang *et al.*, 2011a ; Zhang *et al.*, 2013a) ou encore des sels (Chen et Zhu, 2014 ; Kawena *et al.*, 2004) ont aussi été utilisés et il a été démontré que leur nature influence sur la réactivité des CAP. Jinxian *et al.* (1995) ont par exemple montré que la photodégradation du chrysène est 3 à 12 fois plus rapide sur du verre que sur différentes cendres issues de sources de combustion variées.

La vitesse de dégradation des CAP est plus rapide lorsqu'absorbés sur des particules minérales par rapport à des particules carbonées. Cette tendance a été observée lors d'expériences de photolyse (Behymer et Hites, 1988) mais aussi au cours de l'étude des réactions des HAP avec l'ozone (Perraudin, 2007) ou encore NO₂ (Estève *et al.*, 2004 ; Perraudin *et al.*, 2005).

Ces processus réactionnels ont aussi été étudiés sur des particules dites « réelles », c'est-à-dire issues de processus de combustion comme des particules de suies (Behymer et Hites, 1985 ; Niu *et al.*, 2007 ; Bedjanian *et al.*, 2010 ; Nguyen *et al.*, 2009), de Diesel (Kameda *et al.*, 2011 ; Esteve *et al.*, 2006) ou plus récemment sur des particules d'air ambiant (Ringuet *et al.*, 2012b ; Zimmermann *et al.*, 2013 ; Jariyasopit *et al.*, 2014b).

La nature des particules et leur composition chimique vont avoir un impact sur les processus réactionnels mais la viscosité de l'aérosol peut aussi intervenir dans ces processus (Feilberg et Nielsen, 2001 ; Zhou *et al.*, 2012). Par exemple, Zhou *et al.* (2013) ont étudié d'une part la réactivité de l'ozone avec le benzo[a]pyrène (B[a]P) enrobé sur des particules de sulfate d'ammonium et d'autre part la réactivité de ces mêmes particules (sulfate d'ammonium + B[a]P) enrobée en plus par des AOS issus de la réactivité de l' α -pinène avec l'ozone, connus pour avoir des caractéristiques plus proches d'un semi-solide que d'un liquide (Virtanen *et al.*, 2010). Cette étude a montré que, dans des conditions sèches, un faible enrobage des particules ne change pas la cinétique de la réaction $[B[a]P + (NH_4)_2SO_4 + O_3]$ mais que, lorsque l'épaisseur de l'enrobage augmente, il est observé que la réactivité diminue, montrant que la viscosité a un impact sur la diffusion des molécules et donc sur leur disponibilité pour la réactivité. Le piégeage des HAP à l'intérieur de l'aérosol organique secondaire et leur protection face à l'évaporation et aux oxydants a aussi été montré par Zelenyuk *et al.* (2012) qui suggère que ce piégeage pourrait être l'une des origines du transport sur de longues distances des HAP. L'humidité aura un impact sur cette « protection ». En conditions humides, la viscosité de l'AOS va être modifiée et passer d'un état semi-solide à un état liquide entraînant une réactivité plus importante qu'en conditions sèches (Zhou *et al.*, 2013).

I.4. Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, la démarche de cette thèse est d'élucider au niveau moléculaire la présence des HAP, OHAP et NHAP, dans un premier temps en atmosphère « réelle » puis dans un deuxième temps d'étudier la réactivité de certains HAP en chambre de simulation atmosphérique. Ces études ont notamment pour but de proposer des molécules marqueurs d'émissions primaires et/ou de processus secondaires relatifs aux CAP. Pour cela, ce travail de thèse s'est articulé autour de deux méthodologies différentes mais complémentaires que sont :

- Des études en atmosphère « réelle » qui avaient pour objectifs de :
 - Documenter les niveaux de concentrations des CAP à la fois en phases gazeuse et particulaire ainsi que leur comportement (variabilité saisonnière, répartition gaz/particule) et leur impact sanitaire sur une longue durée de temps (1 an).
 - D'étudier les sources de CAP dans l'atmosphère à travers l'utilisation de marqueurs moléculaires spécifiques et d'identifier des CAP marqueurs d'émissions primaires ou de processus secondaires.
- Des études en chambre de simulation atmosphérique ont aussi été réalisées dans le cadre de cette thèse et avaient pour but de :
 - Identifier des molécules marqueurs de chimie secondaire et notamment d'AOS issues de la photooxydation des HAP en phase gazeuse.
 - Caractériser l'impact radiatif de l'AOS formé en chambre de simulation à travers la mesure de son absorption dans l'UV-Visible afin de mieux appréhender son impact au niveau climatique.
 - Caractériser les phases gazeuse et particulaire suite à la formation d'AOS à partir des HAP, en fonction de différentes conditions expérimentales afin d'évaluer cette dépendance et de mieux comprendre les processus responsables de celle-ci.

Pour cela, une collaboration avec Alexandre Albinet de l'INERIS a permis la caractérisation des CAP à la fois en phases gazeuse et particulaire sur une longue durée (1 an) et la proposition de marqueurs de chimie secondaire à partir des HAP.

Une deuxième collaboration avec Jason Surratt et Matthieu Riva a quant à elle permis l'identification en chambre de simulation, de nouveaux marqueurs potentiels, de la formation d'AOS à partir des HAP, mais a aussi conduit à l'identification de composés ayant des propriétés d'absorption dans l'UV-Visible. Une caractérisation chimique plus poussée de l'aérosol issu de ces expériences en chambre de simulation, à la fois en phases gazeuse et particulaire, effectuée notamment en collaboration avec Hélène Budzinski a conduit à l'identification de différents processus affectés par les conditions expérimentales.

Partie II

Matériel et Méthodes

Partie II. Matériel et méthodes

II.1. Etude sur le terrain : mesure des concentrations en OHAP et NHAP sur le site de fond urbain des Frênes à Grenoble.

Dans le cadre de cette thèse, une étude de mesure des concentrations en HAP, NHAP et OHAP en air ambiant a été effectuée. Contrairement aux HAP, il n'existe que peu de données relatives à leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant notamment en Europe. A l'heure actuelle, la surveillance de ces composés n'est en effet pas encore effective.

L'objectif de ce travail est de :

- ☐ renseigner les niveaux de concentrations en phases gazeuse et particulaire des NHAP et OHAP sur une année complète
- ☐ étudier leur variabilité saisonnière et leur répartition gaz/particule
- ☐ étudier l'impact en termes de risques sanitaires de ces composés vis-à-vis de leurs HAP parents.
- ☐ appréhender la nature des sources primaires et secondaires de ces composés et leurs contributions respectives
- ☐ sélectionner parmi les composés mesurés des molécules pouvant être utilisées comme traceurs de processus primaires ou secondaires

Le lieu de prélèvement choisi est un site du réseau de surveillance de la qualité de l'air d'Air Rhône-Alpes. Ainsi, les prélèvements ont été effectués directement par l'AASQA locale tandis que la préparation des supports de prélèvement (filtres et PUF) ainsi que l'analyse des HAP (dans le cadre de la directive 2004/107/CE (European Official Journal, 2004) et de la norme EN NF 15549 (European Committee for standardization, 2008)) ont été coordonnées et réalisées par l'INERIS. La préparation des échantillons, l'analyse des NHAP et OHAP et le traitement des données ont quant à eux été effectués au cours de cette thèse.

II.1.1. Description du site de prélèvement

La ville de Grenoble, d'un demi-million d'habitants, représente un site particulier d'étude : en hiver, de par les massifs montagneux qui l'entourent, la ville est affectée par des phénomènes d'inversion thermique (due à la géomorphologie du site), entraînant une stagnation des masses d'air et *in fine* une stagnation des polluants au cœur de la ville. De plus, cette pollution hivernale a la particularité d'être principalement liée à l'utilisation du bois comme chauffage domestique, participant ainsi à l'émission de composés aromatiques polycycliques. Selon les modèles de traçage de sources, 37 à 68 % de l'aérosol organique présent sur la fraction fine de l'aérosol (PM_{2,5},

particules de diamètre $< 2,5 \mu\text{m}$) en hiver est dû au chauffage au bois (Favez *et al.*, 2010). Cette source de pollution représente alors un vrai enjeu sanitaire pour l'agglomération grenobloise.

La Figure II.1, ci-dessous, présente le nombre de jours de dépassement du seuil en PM_{10} fixé à $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (par la directive 2008/50/CE) sur les différents sites de mesure du réseau de surveillance de la qualité de l'air en France. Pendant l'année 2013, le seuil de concentration a été dépassé plus de 36 fois à Grenoble.

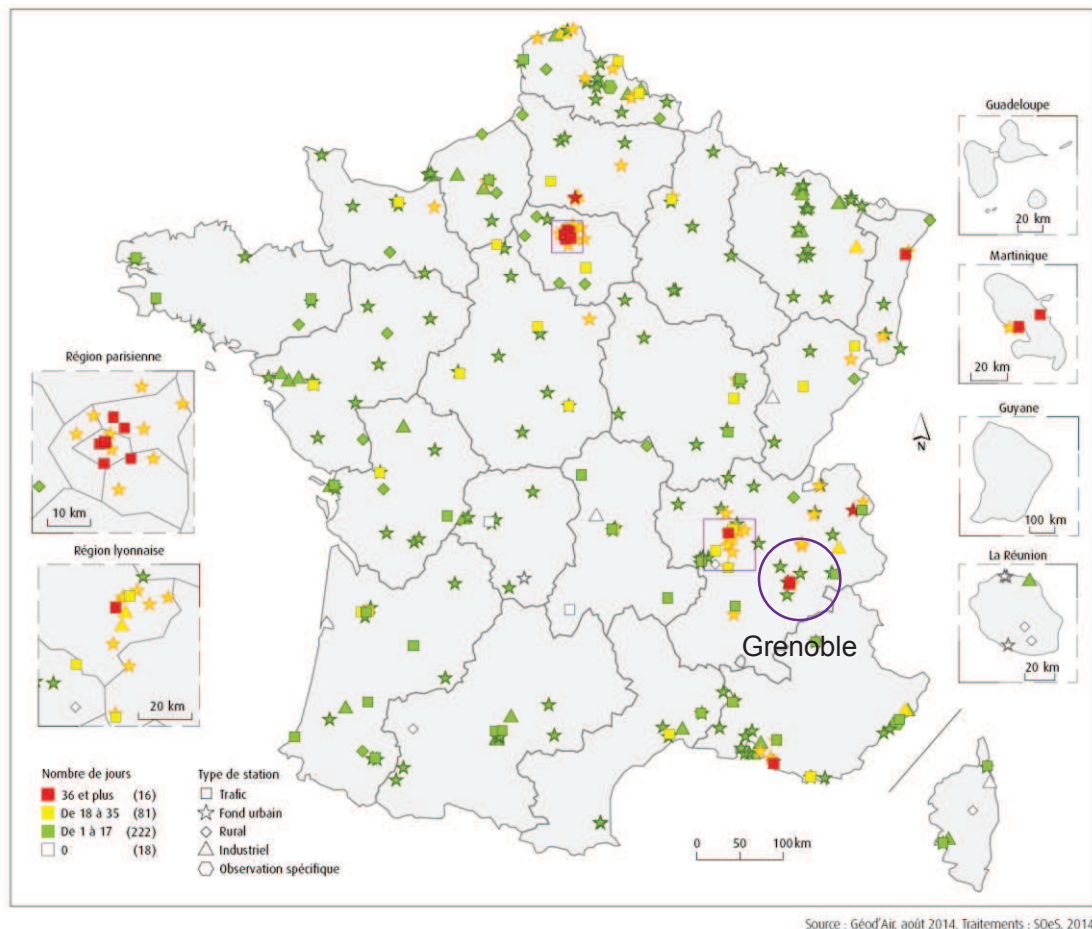


Figure II.1 : nombre de jours de dépassement de la valeur de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10} en France en 2013 (Rapport bilan de la qualité de l'air en France en 2013, 2014).

Le site de mesure des Frênes ($45^{\circ} 09' 41'' \text{ N}$; $5^{\circ} 44' 07'' \text{ E}$) est situé sur le toit de l'école maternelle des Frênes à Grenoble (Figure II.2). Il est classé par le LCSQA comme un site de fond urbain, ce qui signifie que ce site n'est pas situé à proximité d'une source d'émission industrielle ou routière et qu'il représente alors le suivi de l'exposition moyenne de la population à la pollution atmosphérique dite de « fond » (François Mathe, 2010).

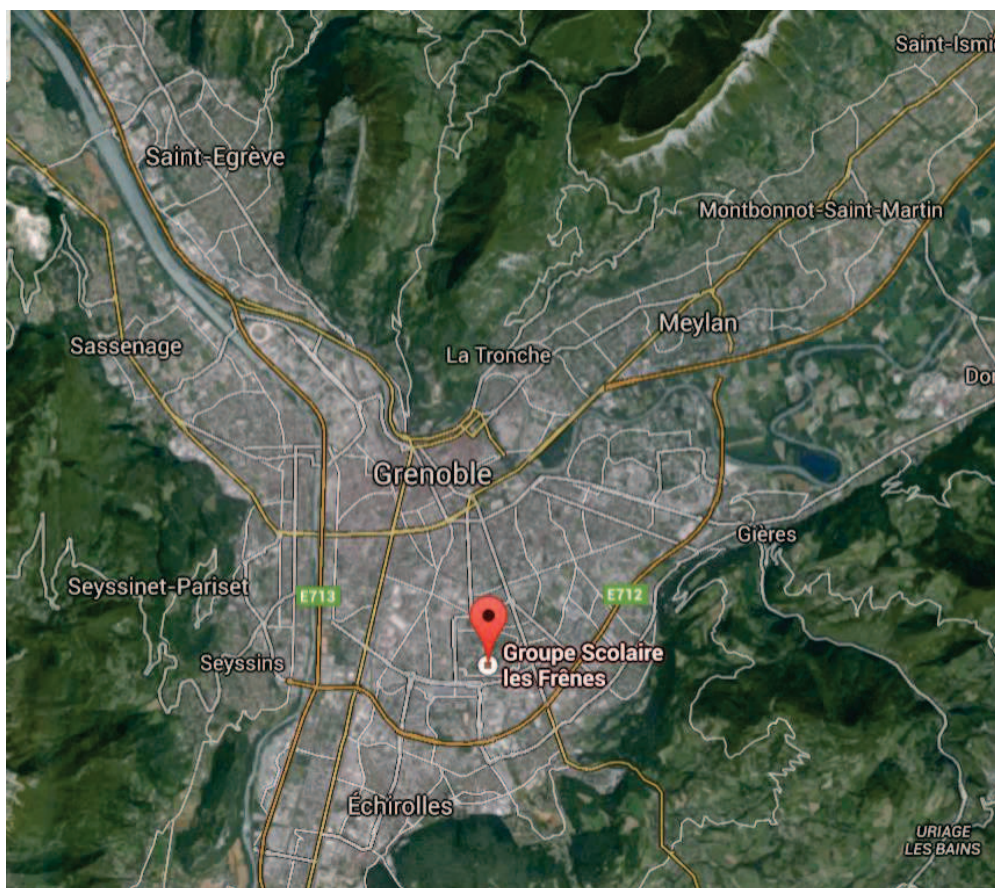


Figure II.2 : Localisation du site de prélèvement de fond urbain des Frênes au sein de Grenoble (source Google map).

II.1.2. Description des mesures et du prélèvement

Le choix du suivi annuel des concentrations en HAP, OHAP et NHAP s'est porté sur le site des Frênes car, par ailleurs, une caractérisation physico-chimique de l'aérosol et de l'atmosphère détaillée, avec la mesure et la surveillance réglementaire de nombreux polluants et indicateurs de sources : NO, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2,5}, EC/OC (carbone élémentaire/carbone organique), anions/cations, lévoglucosan et ses isomères, métaux y est réalisée. De plus, dans le cadre d'accords de recherche partenariale entre l'INERIS, le LGGE (Université Joseph Fourier) et le LCME (Université de Savoie), d'autres composés spécifiques de sources de PM sont quantifiés sur ce même site.

Les échantillons gazeux et particulaires d'air ambiant ont été prélevés pendant un an entre le 02/01/2013 et le 03/01/2014 avec une fréquence de 1 jour de prélèvement sur 3 ($n = 123$). Deux préleveurs haut volume de type DA-80 (Digitel) mis en parallèle ont permis de réaliser les prélèvements (environ 720 m³ par jour) des phases gazeuse et particulaire (PM₁₀). La durée totale de prélèvement était de 24 h (heure de début de prélèvement fixée à minuit, heure locale). Les échantillons particulaires collectés avec le premier préleveur étaient destinés à la spéciation

chimique des particules tandis que les échantillons collectés par le second étaient destinés spécifiquement à l'analyse des HAP et de leurs dérivés.

La phase particulaire a été prélevée sur des filtres tissu-quartz (Pallflex, \varnothing = 150 mm) préalablement pyrolysés à 500 °C pendant 12 h. La phase gazeuse a été prélevée sur des mousses en polyuréthane (PUF) (Tisch Environmental, L = 75 mm) préalablement conditionnées à l'hexane et à l'acétone par ASE® 350. Les PUF sont ensuite placées sous hotte aspirante pendant 2 h afin d'éliminer le solvant résiduel puis positionnées dans leurs nacelles de verre (préalablement calcinées à 500 °C) et emballées dans de l'aluminium pour leur stockage et envoi sur site.

Après prélèvement, les échantillons collectés sont emballés dans du papier aluminium, placés dans des sachets hermétiques et conservés dans l'obscurité et au froid (< -10 °C) avant envoi. Le transport des échantillons depuis le site de prélèvement jusqu'à l'INERIS (lieu des analyses) a été assuré par des envois en colis réfrigéré (< 5 °C). Les échantillons sont ensuite alors conservés au froid (T < -20 °C) jusqu'à analyse.

II.2. Etude en réacteur

Dans le cadre de cette thèse, différentes études de réactivité ont été effectuées. Ces études avaient pour but de déterminer la stabilité et les cinétiques de réaction des composés identifiés précédemment comme traceurs de processus de formation d'aérosols secondaires dans l'atmosphère. L'étude de leur réactivité en phase gazeuse permet ainsi de savoir si ces molécules pourraient être utilisées potentiellement comme des traceurs. Un composé est considéré comme traceur si celui-ci est issu uniquement d'un seul processus, s'il est relativement stable dans l'atmosphère et s'il y est facilement mesurable.

II.2.1. Méthode de quantification de la phase gazeuse

Pour étudier la réactivité des composés polyaromatiques en phase gazeuse, il faut tout d'abord déterminer ou optimiser une méthodologie permettant de générer, détecter et quantifier ces composés en phase gazeuse.

La génération de ces composés en phase gazeuse a été effectuée à pression atmosphérique en faisant passer un flux d'azote à la surface du composé solide contenu dans un bulleur. La concentration du composé en phase gazeuse peut alors être déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Eq. II.1.} \quad P_i = \frac{(P_t \times D_{\text{composé}} \times \frac{P_{\text{vap}}}{P_t})}{D_{\text{tot}}}$$

- où
- P_i : pression partielle du composé (Torr)
 - P_t : pression totale dans le réacteur (Torr)
 - P_{vap} : pression de vapeur saturante (Torr) du composé à la température de travail
 - $D_{\text{composé}}$: débit du gaz vecteur circulant dans le bulleur contenant le composé ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
 - D_{tot} : débit total circulant dans le montage ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)

Avec cette méthode, la connaissance de la pression de vapeur saturante du composé considéré apparaît comme primordiale. Pour les composés dits semi-volatils, la valeur de la pression de vapeur saturante n'est pas toujours connue précisément. Des modèles de calcul de pression de vapeur saturante ont alors été proposés dans la littérature pour pallier ce manque de données. Néanmoins, les valeurs déterminées à l'aide de modèles différents peuvent fortement différer les unes des autres. Un exemple illustré pour deux composés est présenté dans le Tableau II.1. Dans le cas du 2-naphtol, le rapport entre les pressions de vapeur saturante calculées peut être jusqu'à 50 fois supérieur à la même température. Pour réduire l'incertitude sur la valeur de la pression de vapeur saturante des composés polyaromatiques, un montage expérimental, présenté dans le paragraphe suivant a été mis au point afin de quantifier la concentration en phase gazeuse des composés étudiés.

Tableau II.1 : Pressions de vapeur saturante à 298 K rapportées dans la littérature par différents modèles pour deux HAP oxygénés.

Pression de vapeur saturante (Torr)						
Composé	CRC	SPARC^a	EPI Suite^b Grain, 1982	E-Aim^c Moller et al., 2008	E-Aim^c Nannoolal et al., 2008	E-Aim^c Myrdal et Yallowesky, 1997
1-naphtol	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
2-naphtol	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

^a Valeurs déterminées sur le site de SPARC : <http://www.archemcalc.com/sparc-web/calc>

^b Valeurs déterminées avec le logiciel EPI Suite, de l'EPA : <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

^c Valeurs déterminées sur le site d'E-AIM : <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>

□ Principe du montage

Le protocole expérimental mis au point lors de ce travail de thèse est détaillé dans la Figure II.3 ci-dessous et consiste à :

- générer le composé étudié en phase gazeuse à l'aide d'un bulleur
- piéger le composé par barbotage de la phase gazeuse dans un barboteur contenant du solvant
- mesurer l'absorption UV en phase liquide de la solution récupérée après barbotage
- quantifier la quantité piégée par étalonnage externe en utilisant des solutions étalons.

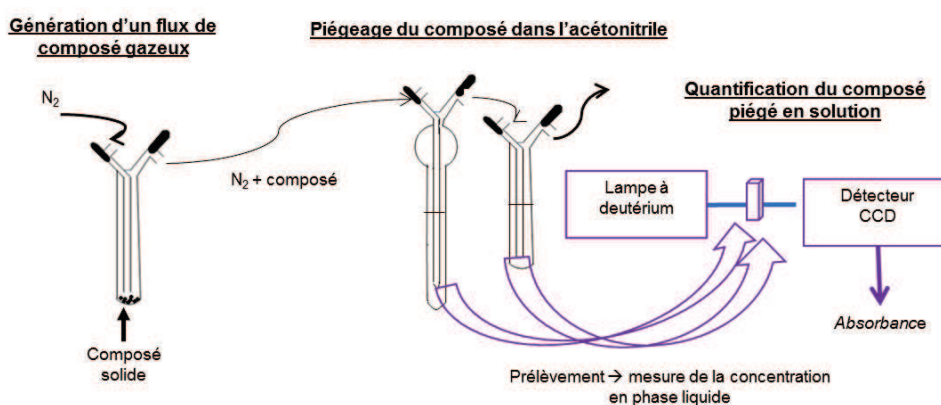


Figure II.3 : Schéma descriptif du dispositif expérimental de piégeage de la phase gazeuse par barbotage et de quantification par spectroscopie d'absorption en UV-Visible en phase liquide.

Un deuxième barboteur est situé en aval du premier afin d'estimer les pertes lors du premier piégeage. Chaque barboteur contient de l'acétonitrile. L'acétonitrile a été choisi comme solvant de piégeage car les composés aromatiques polycycliques (CAP) sont relativement bien solubles dans ce solvant et l'acétonitrile absorbe peu dans le domaine UV-Vis considéré. Le système de détection utilisé est constitué d'une lampe à deutérium (LOT quantum design) dont le trajet optique est aligné sur une cuve en quartz de 1 cm de longueur. Le signal transmis est ensuite détecté avec un détecteur de type CCD (Charge Coupled Device) (Maya2000 Pro, Ocean Optics). Le spectre UV-Visible en phase liquide est enregistré de 200 nm à 800 nm.

II.2.1.1. Validation du protocole

Ce protocole a été validé en combinant et en comparant une mesure directe d'absorbance en UV-Vis en phase gazeuse avec la mesure en phase liquide après piégeage. La validation de ce protocole a été effectuée sur des molécules pour lesquelles les pressions de vapeur saturante et

les sections efficaces d'absorption en phase gazeuse étaient bien connues (Tableau II.2 et Figure II.4).

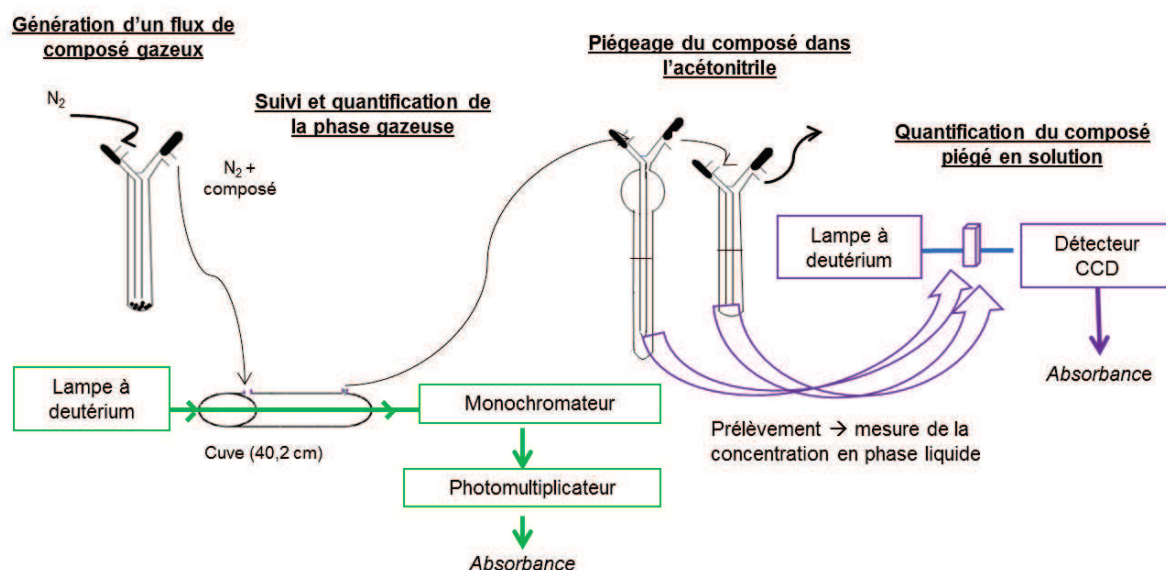


Figure II.4 : Schéma descriptif du système de validation : piégeage de la phase gazeuse par barbotage et de quantification de la phase gazeuse par spectroscopie d'absorption en UV-Visible.

La mesure de l'absorbance UV-Vis en phase gazeuse a été réalisée à l'aide d'une lampe à deutérium (L2D2, Hamamatsu) dont le faisceau est dirigé sur une cuve cylindrique en Pyrex de 40,2 cm de long dont les extrémités sont composées de deux fenêtres en quartz Suprasil. Le faisceau est ensuite focalisé sur un miroir plan métallique et une lentille convergente vers un monochromateur (HRP Jobin Yvon) permettant de choisir la longueur d'onde de travail. Le faisceau lumineux rentre ensuite dans le photomultiplicateur (R955 Hamamatsu) à l'intérieur duquel il est transformé en courant électrique qui sera ensuite mesuré.

Les débitmètres massiques (Tylan) utilisés sont régulièrement étalonnés à l'aide d'un calibrateur à bulle Gillibrator (Gillian). Le monochromateur est lui calibré à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression (Pen-Ray, UVP Inc.).

La concentration des molécules en phase gazeuse est déterminée par la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Eq. II.2.} \quad \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \sigma \times C \times l$$

avec

- I_0 : intensité du signal transmis avant l'injection de l'espèce suivie à une longueur d'onde donnée
- I_t : intensité du signal transmis après injection de l'espèce suivie à une longueur d'onde donnée
- σ : section efficace d'absorption de l'espèce considérée en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ à une longueur d'onde donnée
- l : longueur du trajet optique en cm
- C : concentration de l'espèce considérée en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tableau II.2: Paramètres de mesure d'absorption UV-Vis utilisés pour les composés étudiés en phase gazeuse lors de la validation.

Composé	Mesure en phase gazeuse		Référence
	Section efficace d'absorption ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$)	Longueur d'onde (nm)	
Acétaldéhyde	$4,89 \cdot 10^{-20}$	284	IUPAC
o-Xylène	$8,23 \cdot 10^{-19}$	261	Fally <i>et al.</i> , 2009
Naphtalène	$4,01 \cdot 10^{-16}$	219	Thèse Stéphane Sanglar, 2007

Les molécules retenues pour la validation ont été sélectionnées car leurs sections efficaces d'absorption étaient connues avec une faible incertitude. Les trois composés sélectionnés (acétaldéhyde, o-xylène, naphtalène) ont une pression de vapeur saturante allant de 989 Torr à 298 K (CRC) pour l'acétaldéhyde à $7,8 \cdot 10^{-2}$ Torr à 298 K pour le naphtalène, permettant de comparer l'efficacité de piégeage selon l'amplitude des pressions de vapeurs saturantes considérées. Les composés n'ont pas été détectés par spectroscopie d'absorption UV en phase liquide dans le deuxième barboteur, ce qui semble indiquer que le piégeage dans le premier barboteur est efficace. Les résultats présentés sur la Figure II.5 montrent pour les trois composés que l'efficacité de piégeage est comprise entre 90 et 100 % démontrant l'intérêt de la méthode de piégeage, simple et efficace et pouvant être appliquée à d'autres composés pour lesquels les constantes physiques ne sont pas connues avec précision.

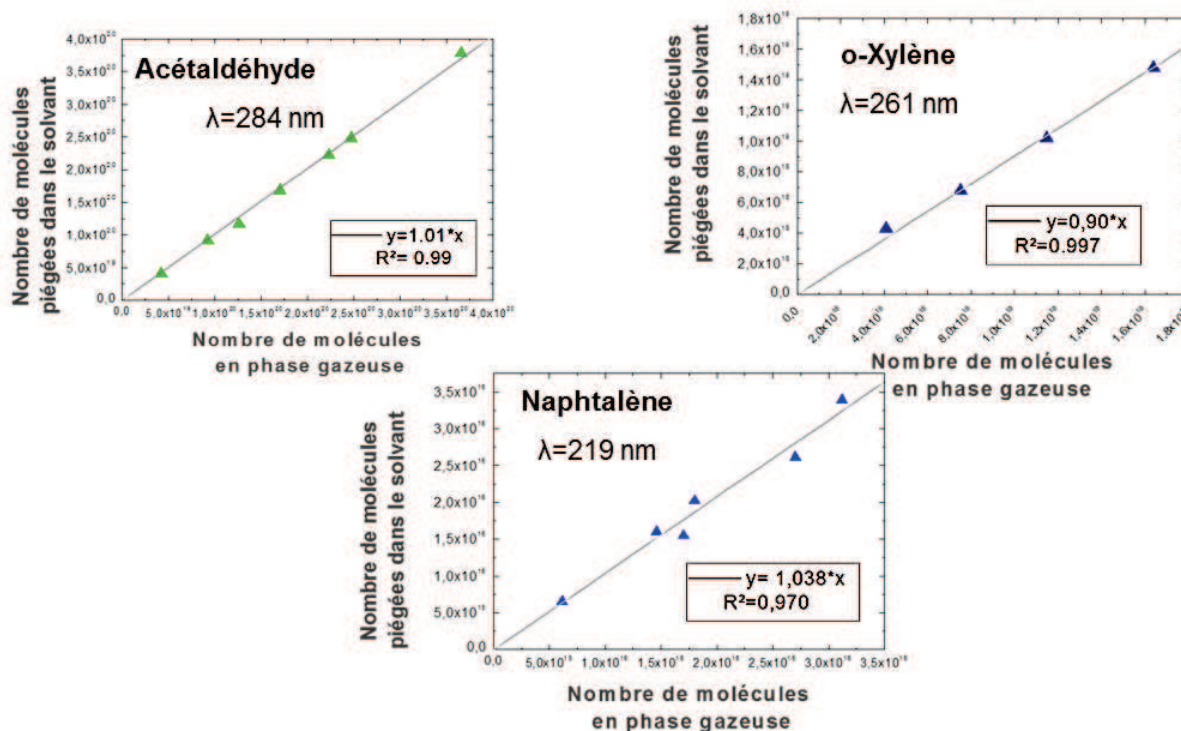


Figure II.5 : Comparaison entre la quantité de composé piégé et mesuré en phase liquide par absorption UV-Vis et la quantité de composé mesuré en ligne par spectroscopie d'absorption UV-Vis en phase gazeuse.

II.2.2. Montage de photolyse-TOF-MS

Pour étudier la réactivité en phase gazeuse des traceurs potentiels de processus atmosphériques un montage de photolyse a été utilisé et est détaillé ci-dessous (Figure II.6) :

II.2.2.1. Génération des espèces réactives

Le traceur potentiel est généré en phase gazeuse en faisant passer un flux d'azote à la surface du composé solide contenu à l'intérieur d'un bulleur.

Le radical est généré par photolyse laser. Un laser à gaz de type excimère (Compex pro, Coherent) est utilisé pour générer un rayonnement UV (d'énergie 560 mJ en sortie de laser) en seulement une dizaine de nanosecondes. Dans le cas de cette étude, la longueur d'onde du laser a été sélectionnée à 248 nm, correspondant à la dissociation de l'excimère KrF généré par décharge électrique à l'intérieur de la cavité laser.

II.2.2.2. Réactivité

Le réacteur se compose d'une cuve cylindrique en Pyrex (70 cm) fermée aux extrémités par deux fenêtres en quartz Suprasil. Le faisceau UV émis par le laser est dirigé à l'intérieur de la cuve à l'aide de miroirs dichroïques et est focalisé au moyen de lentilles convergentes. Dans le cas des études des réactions du radical OH, celui-ci est généré in-situ par photolyse laser de H_2O_2 à 248 nm.

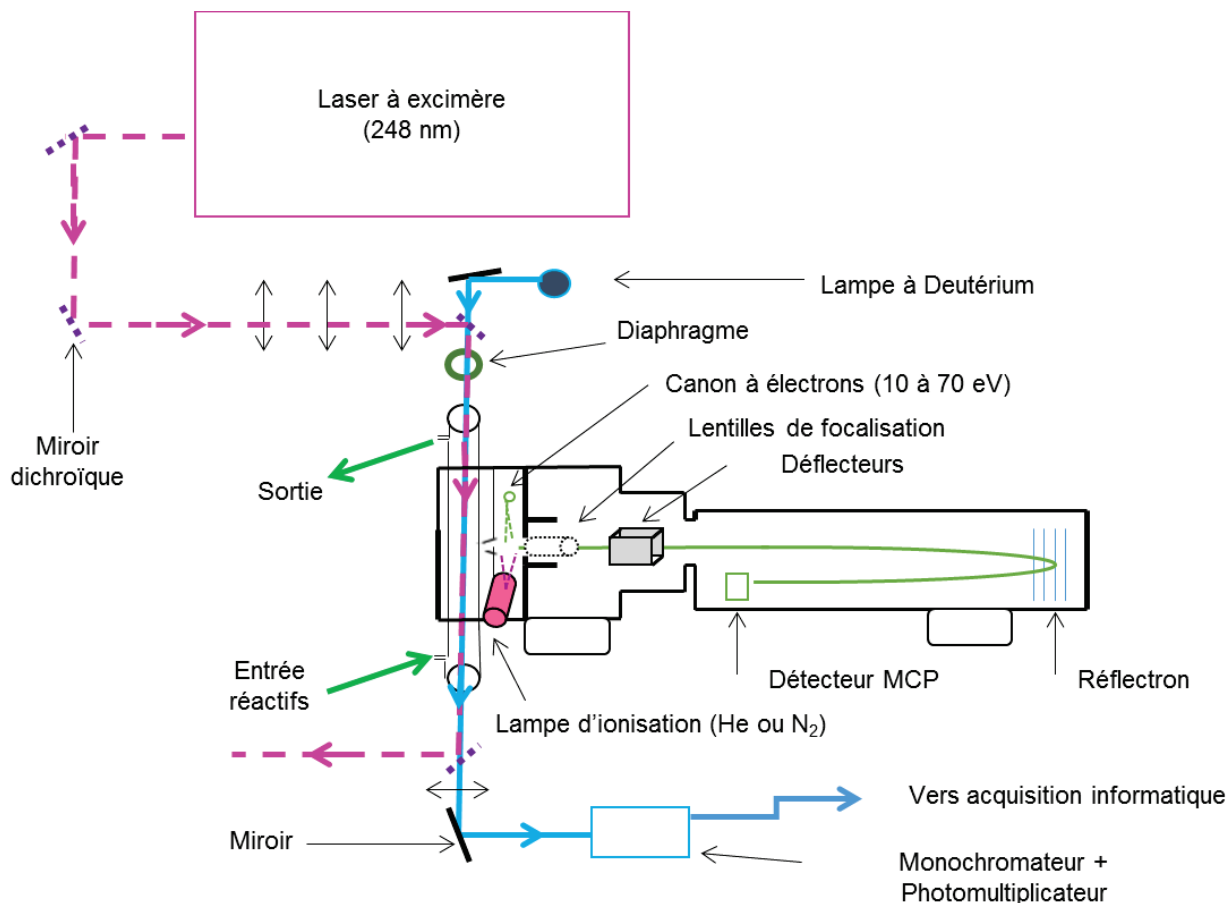


Figure II.6 : Description du montage expérimental de photolyse laser utilisé.

II.2.2.3. Détection

La détection des espèces réactives est réalisée simultanément par spectroscopie d'absorption UV et par spectrométrie de masse. Les deux méthodes complémentaires sont présentées brièvement ci-dessous :

➤ Spectroscopie d'absorption-UV-Vis :

La spectroscopie d'absorption UV-Vis est utilisée pour la mesure et la quantification des espèces réactives et consiste en l'utilisation d'une lampe à deutérium (LOT quantum design) génératrice du signal et de la sélection et la détection de ce signal à l'aide d'un monochromateur couplé à un photomultiplicateur (Jobin Yvon). Le signal électrique alors généré est ensuite envoyé

vers un système d'acquisition informatique. Si la détection par spectroscopie d'absorption UV-Vis est très utile pour suivre les intermédiaires réactionnels comme les radicaux, elle peut apparaître comme limitante dans les systèmes complexes et lorsque les espèces réactives ont des sections efficaces d'absorption faibles. Pour pallier ces limites, un spectromètre de masse a été couplé au système.

➤ Spectrométrie de masse :

Un système de détection par spectrométrie de masse à temps de vol a été couplé au montage de photolyse dans le but de pouvoir détecter un grand nombre de réactifs et de produits lors des expériences de photolyse en phase gazeuse.

La cuve réactionnelle placée à pression atmosphérique est insérée dans le spectromètre de masse. Elle possède une ouverture d'une centaine de micromètre permettant aux espèces réactionnelles de rentrer dans le spectromètre de masse. A l'entrée de celui-ci, le flux d'espèces gazeuses échantillonnées va être dirigé dans une première chambre où la pression est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-1}$ Torr (pompage primaire). Un jet moléculaire supersonique est alors créé. Un skimmer de 200 μm , placé en aval va alors permettre l'échantillonnage des molécules, qui entrent alors dans la chambre d'ionisation dans laquelle elles vont être ionisées.

Deux méthodes d'ionisation ont été utilisées. L'ionisation par impact électronique est la méthode d'ionisation de référence utilisée dont la base de données est la plus riche et la plus disponible. Cette méthode est efficace mais apparaît trop énergétique pour certaines molécules, entraînant leur fragmentation et limitant ainsi leur détection et leur identification. Cette méthode efficace entraîne aussi l'ionisation des gaz vecteurs (N_2 , He) pouvant engendrer une saturation du signal. Pour cela, une deuxième méthode d'ionisation a été mise au point et consiste en l'utilisation d'une lampe de photoionisation.

La lampe est constituée d'un tube en quartz pompé à l'aide d'une pompe primaire (pression d'environ 0,02 Torr) dans lequel est introduit un gaz (Kr ou N_2). Le tube est entouré par une cavité micro-ondes (générateur de micro-ondes (EIPROS, 200 W). Le gaz est alors excité par l'action de la décharge générant ainsi un flux de photons ayant une énergie d'ionisation d'une dizaine d'électron-volts. Le système est refroidi tout au long de l'expérience par de l'air comprimé. Les photons sont dirigés vers la chambre d'ionisation qui est séparée de la lampe par une fenêtre en MgF_2 .

Une fois les molécules ionisées, elles sont dirigées dans l'analyseur à temps de vol (TOF). A l'entrée du TOF, les ions vont être extraits, accélérés puis focalisés par des lentilles de focalisation et par deux paires de plaques déflectrices permettant l'alignement du faisceau d'ions avec le détecteur. Le tube de vol est à une pression de l'ordre de $3 \cdot 10^{-8}$ Torr. Les ions vont être accélérés et acquérir une énergie cinétique dépendante de leur masse et de leur charge. Ils vont ensuite voyager dans le tube de vol dans lequel aucun champ électrique ne règne. Leur temps de vol sera alors uniquement dépendant de leur ratio masse/charge (m/z). Les ions les plus légers arriveront les premiers sur les détecteurs. Un réflecteur électrostatique (réflectron) composé d'une

succession d'électrodes s'opposant à la pénétration des ions est utilisé afin d'améliorer la collecte des ions au niveau du détecteur ainsi que la résolution, en compensant les effets induits par l'énergie cinétique acquise lors de l'extraction (durée d'extraction trop longue, distribution spatiale des molécules trop large, distribution en énergie cinétique initiale des molécules trop élevée). Les ions sont ensuite détectés par un MCP (Micro Channel Plate). Ce montage permet d'obtenir une résolution de $m/\Delta m=450$ à la masse 32.

II.3. Expériences en chambre de simulation atmosphérique

Au cours de cette thèse, une collaboration a été mise en place avec l'équipe de Jason Surratt (University of North Carolina, UNC) pour étudier la photooxydation des HAP en chambre de simulation atmosphérique. Ce projet s'est déroulé du 08 septembre 2014 au 8 novembre 2014. Il a été construit autour de trois axes majeurs que sont :

- ❑ la formation de composés soufrés de type organosulfates issus de la photooxydation des HAP et considérés comme traceurs de chimie secondaire dans l'atmosphère (Surratt *et al.*, 2008 ; Nguyen *et al.*, 2014a)
- ❑ la détermination de mécanismes réactionnels décrivant la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) selon différentes conditions expérimentales
- ❑ l'évaluation des propriétés d'absorption dans le domaine UV-Visible de l'AOS formé.

Pour répondre à ces problématiques, l'étude de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène a été entreprise. Ces HAP ont été choisis car ils sont parmi les HAP les plus présents en phase gazeuse dans l'atmosphère (Reisen et Arey, 2005 ; Masih *et al.*, 2010 ; Xie *et al.*, 2014). Leur photooxydation a été étudiée en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium ou de magnésium avec ou sans ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4). La composition chimique des phases gazeuse et particulaire a été suivie à l'aide d'instruments à haute résolution en masse afin d'obtenir une caractérisation chimique poussée de l'aérosol et de proposer des schémas réactionnels. Les propriétés d'absorption dans l'UV-Visible de l'AOS formé ont été évaluées par la mesure de l'absorption globale de la matière particulaire par spectroscopie UV-Vis ou par mesure d'absorption UV-Vis couplée à la chromatographie liquide (UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS). Le détail des expériences effectuées, de l'ensemble des conditions expérimentales ainsi que des différents instruments utilisés est présenté ci-dessous.

II.3.1. Description de la chambre

La chambre de simulation atmosphérique utilisée lors de ce projet est située en extérieur à Pittsboro (zone rurale), à 27 km du campus de l'Université de Caroline du Nord située à Chapel Hill aux USA.

Cette chambre en Téflon d'un volume total de 274 m³ est séparée en deux chambres distinctes en son milieu par un film Téflon. Ainsi, ces deux chambres permettent d'effectuer deux expériences en simultané, dans des conditions expérimentales différentes (particules d'ensemencement, concentration en NO_x...) mais climatiquement identiques (température, rayonnement, humidité). Une des chambres est désignée comme la chambre nord avec un volume de 136 m³ et l'autre chambre est désignée comme la chambre sud avec un volume de 138 m³ (Figure II.7). Les deux chambres ont un rapport surface sur volume de 1,08.

Chaque chambre contient deux ventilateurs permettant l'homogénéisation des gaz et particules lors de leur injection. Un point de prélèvement de la phase gazeuse est présent dans chaque chambre. Afin de s'affranchir des particules lors de cet échantillonnage, un filtre (Millipore SMWP) est placé sur ces lignes de prélèvement. Ces dernières, se rejoignent au niveau d'une vanne avant de rejoindre une pièce en verre connectée aux instruments d'analyse de la phase gazeuse. La vanne bascule d'une chambre à l'autre afin d'avoir une mesure de 10 min pour chaque chambre. Pour la mesure de la phase particulaire en ligne, effectuée par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), deux autres lignes de prélèvement spécifiques sont présentes dans les chambres et se rejoignent sur une autre vanne permettant aussi une bascule du prélèvement entre les chambres nord et sud toutes les 10 min. Les deux vannes sont branchées sur un minuteur permettant d'avoir leur bascule simultanément. L'acquisition des données relatives à la phase gazeuse (ozone, NO_x, humidité, température, rayonnement) est effectuée à l'aide du logiciel Chartview.

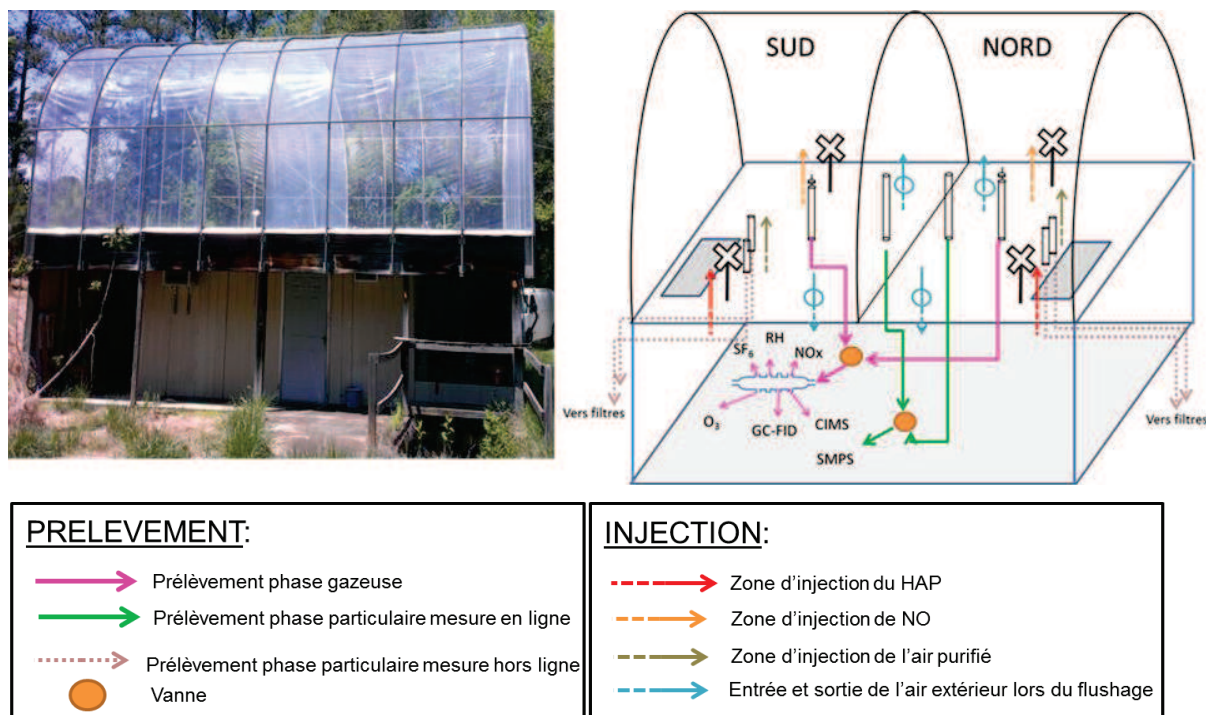


Figure II.7 : Description de la chambre de simulation atmosphérique de l'UNC située à Pittsboro.

II.3.2. Description du protocole expérimental

Avant chaque expérience, chaque chambre est balayée pendant au moins 12h avec de l'air ambiant (zone rurale) à l'aide d'un système permettant de renouveler 4 fois le volume des chambres en 2 h. Les expériences ne sont démarrées que si la valeur du bruit de fond en particules est relativement faible ($< 5 \mu\text{g.m}^{-3}$, densité 1,4). Pour les expériences effectuées en conditions sèches, les chambres ont été balayées à l'aide d'un générateur d'air sec purifié (Aadco) pendant 2 à 3 jours permettant de réduire fortement les concentrations de fond en particules ($< 1 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les particules d'ensemencement (sulfate d'ammonium ou sulfate de magnésium à 0,6 M non acidifié ou acidifié à l'acide sulfurique à 0,6 M) sont d'abord injectées dans les chambres en faisant passer de l'air purifié à l'intérieur de bulleurs contenant ces solutions. Les concentrations initiales en particules, mesurées en ligne à l'aide du SMPS, sont de l'ordre de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec un diamètre moyen centré autour de 70 nm. Après injection des particules, des prélèvements (2 par chambre) de la phase particulaire sont effectués sur filtres (47 mm PTFE, $1\mu\text{m}$, Tisch Scientific) pendant 1h afin d'obtenir un blanc des chambres. Le HAP étudié est ensuite injecté dans chaque chambre (50 ou 80 ppb) à travers une ligne chauffée (limitant la condensation du HAP lors de l'injection) en balayant un bulleur en U chauffé avec de l'azote. Un GC/FID permet de mesurer en ligne la concentration de HAP injecté. Après introduction des HAP, environ 400 ppb de NO sont injectés et mesurés à l'aide d'un analyseur de NO_x. NO est injecté afin de travailler dans des conditions expérimentales proche de l'émission des HAP en zone urbaine et d'étudier la contribution des voies

réactionnelles RO_2+NO . Enfin, SF_6 est introduit dans chaque chambre (60 ml dans la chambre nord et 30 ml dans la chambre sud) et mesuré par GC/ECD afin de pouvoir évaluer la dilution au cours de l'expérience.

Lors des expériences, la variation de trois paramètres clés ayant un impact sur les processus réactionnels a été étudiée : l'humidité relative, le type de particules d'ensemencement et l'acidité des particules (Tableaux II.3 et II.4).

La présence d'eau en phase gazeuse à l'intérieur de la chambre peut modifier les processus physiques et chimiques ayant lieu au sein de l'aérosol. L'eau pourra jouer le rôle d'intermédiaire réactionnel (Gallimore *et al.*, 2011), pouvant notamment entraîner des réactions d'hydrolyse, une diminution des processus d'oligomérisation (Nguyen *et al.*, 2011 ; Zhang *et al.*, 2012b) ou catalyser la formation d'organosulfates (Zhang *et al.*, 2011b ; Zhang *et al.*, 2012b). L'inhibition de la formation d'oligomère due à la présence d'eau dans le système peut aussi avoir un impact sur les propriétés radiatives de l'aérosol (Song *et al.*, 2013 ; Lin *et al.*, 2014).

La nature des particules d'ensemencement va aussi jouer un rôle clef dans les processus réactionnel. Selon la nature de ces particules inorganiques, certaines voies réactionnelles seront favorisées ; par exemple, Mg^{2+} pourra favoriser la formation de complexes et participer à la formation de composés oligomères (Lin *et al.*, 2014). De plus, les particules auront une action différente selon leur acidité intrinsèque (Chan *et al.*, 2013), l'acidité des particules ayant un impact sur les processus pouvant être catalysés comme dans le cas de la formation de certains organosulfates (Surratt *et al.*, 2007 ; Iinuma *et al.*, 2007b ; Zhang *et al.*, 2012b).

Notons que deux expériences réalisées simultanément le même jour (une expérience dans chaque chambre) pourront être facilement comparables. Cependant, les expériences effectuées à des dates différentes devront être comparées avec précaution puisque les conditions de température et de rayonnement ne sont pas identiques et auront un impact sur le partage gaz/particule, la formation d'AOS et la réactivité.

Tableau II.3 : Expériences de photooxydation du naphthalène.

Date	Chambre	^a Particules d'ensemencement	[HAP] initiale ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	[NO] initiale (ppb)	T (K)	HR (%)
26/08/2014	N	Mg.	258	388	302	53-72
	S	Mg. Ac.	257	299	302	52-70
16/09/2014	N	Ammo.	255	388	302	78-99
	S	Ammo. Ac.	256	375	302	73-99
20/09/2014	N	Mg.	254	385	300	60-104
	S	Mg. Ac.	254	378	300	60-101
28/09/2014	N	Ammo.	254	400	297	17-24
	S	Ammo. Ac.	254	379	297	16-23
02/10/2014	N	Ammo.	398	390	301	62-102
	S	Ammo. Ac.	399	391	301	60-103
03/10/2014	N	Mg.	399	364	302	65-105
	S	Mg. Ac.	399	373	302	63-104
06/10/2014	N	Ammo.	399	396	296	44-88
	S	Ammo. Ac.	399	399	296	41-91
09/10/2014	N	Mg.	399	380	291	13-17
	S	Mg. Ac.	399	376	291	15-19
10/10/2014	N	Mg. Ac.	399	369	293	52-80
	S	Ammo. Ac.	399	391	293	53-75
18/10/2014	N	Mg. Ac.	399	370	289	15-20
	S	Ammo. Ac.	399	366	289	16-19
Expérience de contrôle de nuit	N	Ammo. Ac.	399	372	295	63-55
	S	Mg. Ac.	399	377	295	60-58

^aMg. : particules de sulfate de magnésium (MgSO_4) ; Ammo. : particules de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ; Ac. : particules acidifiées par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4) ; HR : humidité relative

Tableau II.4 : Expériences de photooxydation du 2-méthylanthracène.

Date	Chambre	^a Particules d'ensemencement	[HAP] initiale ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	[NO] Initiale (ppb)	T (K)	HR (%)
20/10/2014	N	Ammo.	399	351	288	41-73
	S	Ammo. Ac.	399	357	288	44-70
22/10/2014	N	Mg.	397	357	290	28-29
	S	Mg. Ac.	399	415	290	30-31
25/10/2014	N	Ammo.	398	370	287	20-23
	S	Ammo. Ac.	398	N.I.	287	25-28
30/10/2014	N	Mg.	398	N.I.	N.I.	N.I.
	S	Mg. Ac.	398	N.I.	N.I.	N.I.
31/10/2014	N	Mg. Ac.	399	352	287	43-60
	S	Ammo. Ac.	399	355	287	41-57
03/11/2014	N	Mg.	397	387	280	49-53
	S	Mg. Ac.	398	417	280	51-54

^aMg. : particules de sulfate de magnésium (MgSO_4) ; Ammo. : particules de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ; Ac. : particules acidifiées par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4) ; HR : humidité relative

II.3.3. Instrumentation

II.3.3.1. Mesures en ligne

II.3.3.1.1. Mesure des particules

Pendant chaque expérience, les concentrations en particules dans chaque chambre ainsi que la granulométrie des aérosols sont déterminées à l'aide d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI 3776). Cet instrument contient deux systèmes spécifiques pouvant être utilisés de manière indépendante que sont :

- un DMA (Differential Mobility Analyzer) : classe les particules selon leur mobilité électrique dépendante de la taille et de la charge des particules (dans cette étude de 50-1000 nm de diamètre).
- un CPC (Condensation Particle Counter) : dénombre les particules.

Le principe de l'instrument présenté dans la Figure II.8, consiste à faire passer un flux d'aérosols polydispersés à travers un impacteur éliminant, dans un premier temps, les particules dont le diamètre est supérieur à 1 μm . L'aérosol submicronique va ensuite être chargé par une source radioactive de type β^- (^{85}Kr). Il va alors rentrer dans la colonne DMA, dans laquelle une différence de potentielle est appliquée entre la colonne et le cylindre central entraînant ainsi la migration sélective par mobilité électrique d'une partie de l'aérosol vers le CPC selon sa taille et sa charge. La différence de potentielle évolue pendant l'analyse permettant ainsi de balayer une grande gamme de taille de l'aérosol. En sortie de DMA, l'aérosol va rentrer dans ce CPC dans lequel les particules vont être grossies après leur passage dans une atmosphère sursaturée en butanol pour permettre leur détection optique à l'aide d'une diode laser.

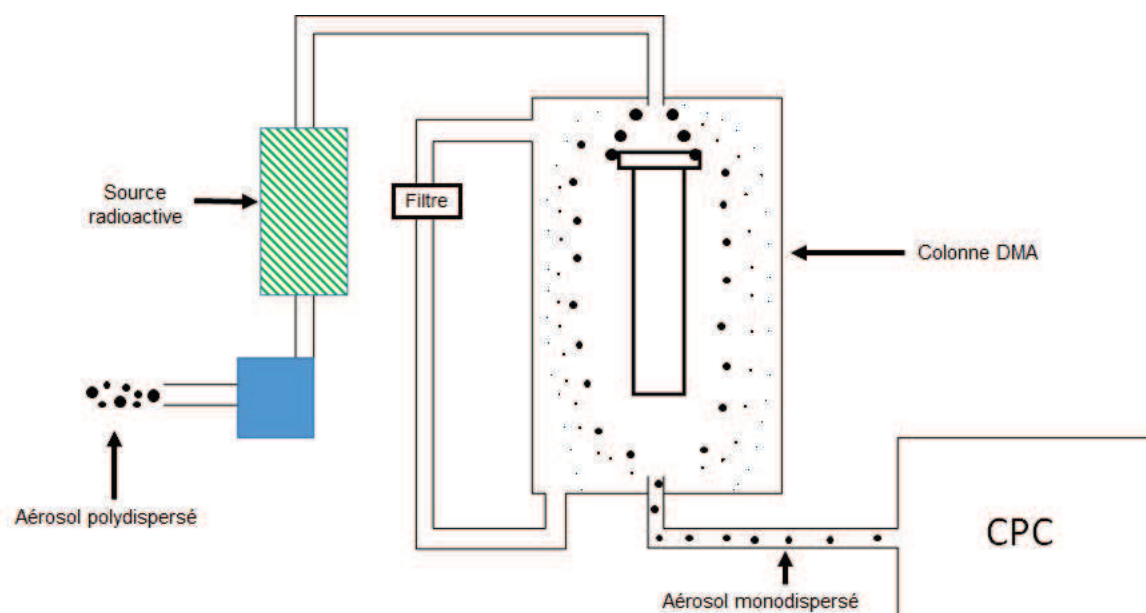


Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'un SMPS.

Deux mesures de l'aérosol sont effectuées pendant 5 min dans chaque chambre toutes les 10 minutes.

II.3.3.1.2. Mesure de la phase gazeuse

La concentration du HAP étudié en phase gazeuse est mesurée en ligne à l'aide d'un GC/FID (Varian 3800). L'injection de la phase gazeuse est effectuée à l'aide d'une valve chauffée à 250°C permettant de limiter la condensation des HAP dans la valve. La pression dans la colonne (Glass column, 1,8 m × 1/4 in. × 2,0 mm, Sigma Aldrich) est gardée constante lors de l'analyse et est fixée à 48 psi avec un débit dans la colonne fixé à 100 mL.min⁻¹ en début d'analyse. L'analyse qui dure 8,80 min permet de détecter le HAP considéré toutes les 10 min dans chaque chambre. Au début de l'analyse, la température de la colonne est maintenue à 70°C pendant 2 min. Puis la température augmente de 35 °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre 300 °C où elle reste constante pendant 18 sec. Avant chaque expérience, le GC/FID est calibré avec une bouteille de composés étalons (NIST Traceable Reference Material (NTRM)), contenant du toluène et de l'o-xylène.

Les concentrations en NO_x et en ozone sont mesurées à l'aide de deux analyseurs en ligne (Model 8101B, Bendix pour les NO_x et Model 49P, Thermo-Environmental pour O₃). Pendant les expériences, la température, l'humidité (RH-100, Sable system) ainsi que l'ensoleillement (Black and White pyranometer, Eppley) sont aussi mesurés.

Le suivi de la concentration en SF₆ utilisé comme traceur de la dilution est effectué par GC/ECD (détecteur, Valco 140BN, colonne 6mm o.d. × 20 mm stainless steel molecular sieve column) (Kamens *et al.*, 2011).

La composition chimique de la phase gazeuse est suivie durant l'expérience à l'aide d'un TOF-CIMS (Chemical ionization mass spectrometry, Aerodyne) dont le principe est représenté Figure II.9.

Cet instrument permet d'utiliser un panel de sources d'ionisation chimique variées tels que H₃O⁺ (Zhao *et al.*, 2014), CF₃O⁺ (Paulot *et al.*, 2009 ; Kautzman *et al.*, 2010) CH₃COO⁺ (Chhabra *et al.*, 2015; Mohr *et al.*, 2013), I⁺ (Zhao *et al.*, 2014 ; Lee *et al.*, 2014)... Dans le cadre de ce travail, l'ionisation a été effectuée avec l'ion iodure. Cette méthode d'ionisation permet de limiter la fragmentation des molécules lors de l'ionisation facilitant alors l'identification des molécules. Le transfert de charge ou l'ionisation par abstraction est faible dans le cas de l'ion iodure (Lee *et al.*, 2014b).

Brièvement la méthode d'analyse consiste à générer l'ion iodure en balayant avec de l'azote (2,2 L.min⁻¹) un tube à perméation contenant de l'iodure de méthyle. L'iodure de méthyle gazeux est alors introduit dans la source radioactive de type α (²¹⁰Po) entraînant ainsi la formation de l'ion iodure. Ce dernier va ensuite rentrer en collision avec l'analyte dans la zone d'ionisation « IMR » (ion molecule reaction) dont la pression est maintenue à 80 mbar. Les ions vont ensuite entrer dans la zone « SSQ » (short segmented quadrupole) où le flux d'ions va être focalisé, par l'application d'un champ électrique et la formation potentielle de cluster va pouvoir être rompue. Les ions vont ensuite passer dans un autre quadripôle puis être focalisés dans le temps de vol dans lequel les ions vont être séparés selon leur masse et leur charge puis détectés par un détecteur de type MCP. Ce spectromètre peut être utilisé à la fois en mode V (un seul passage par le réflectron) ou W (deux passages par le réflectron). Dans le cas de cette étude, le mode V a été privilégié afin d'avoir une meilleure sensibilité. Notons que les différentes parties du TOF-CIMS sont chauffées pour éviter la condensation des composés.

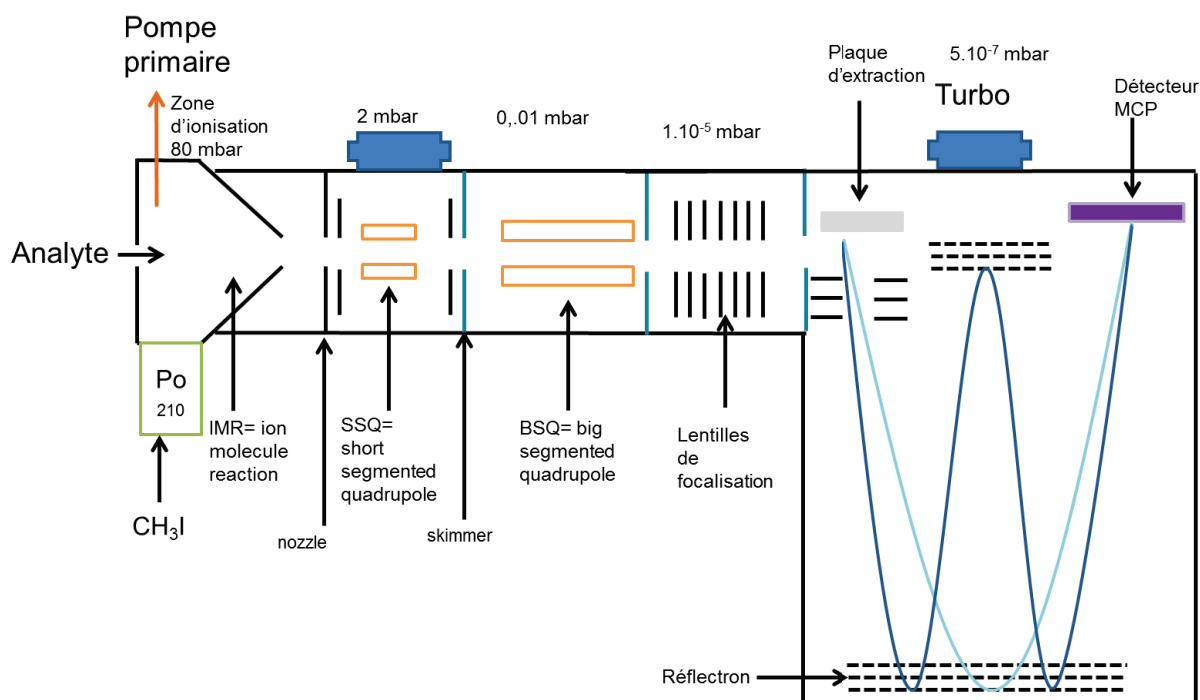


Figure II.9: Schéma de principe du TOF-CIMS.

II.3.3.2. Prélèvements sur filtres

La phase particulaire a été prélevée sur deux lignes de prélèvements présentes dans chaque chambre. Sur chaque porte filtre (préalablement nettoyés au méthanol), deux filtres en Téflon sont collectés en série. Le filtre placé en amont permet de prélever la phase particulaire alors que le filtre placé en aval permet de détecter la condensation ou non de certains composés chimiques. Le prélèvement de la phase particulaire est déclenché lorsque la formation d'AOS est à son maximum (mesuré à l'aide du SMPS). Le prélèvement dure 4h et le volume prélevé est déterminé à l'aide de débitmètres volumiques (environ 6 m³ sont prélevés par ligne de prélèvement). Après prélèvement, les filtres sont placés dans des flacons (préalablement nettoyés au méthanol, 3 fois 3 mL sous agitation) ; les flacons sont scellés avec du film téflon et sont stockés au congélateur à -20°C jusqu'à extraction. La composition de la phase particulaire a ensuite été caractérisée par chromatographies liquide et gazeuse couplées à la spectrométrie de masse. Les détails de ces analyses sont présentés dans les paragraphes suivants.

II.4. Analyses chimiques

II.4.1. Préparation des échantillons

Dans ce travail de thèse, différentes méthodes de préparation des échantillons et d'analyses ont été utilisées selon les échantillons afin de déterminer et quantifier les composés aromatiques polycycliques. Les différentes méthodes utilisées sont présentées et détaillées dans les paragraphes suivants et sont résumées sur le schéma ci-dessous (Figure II.10).

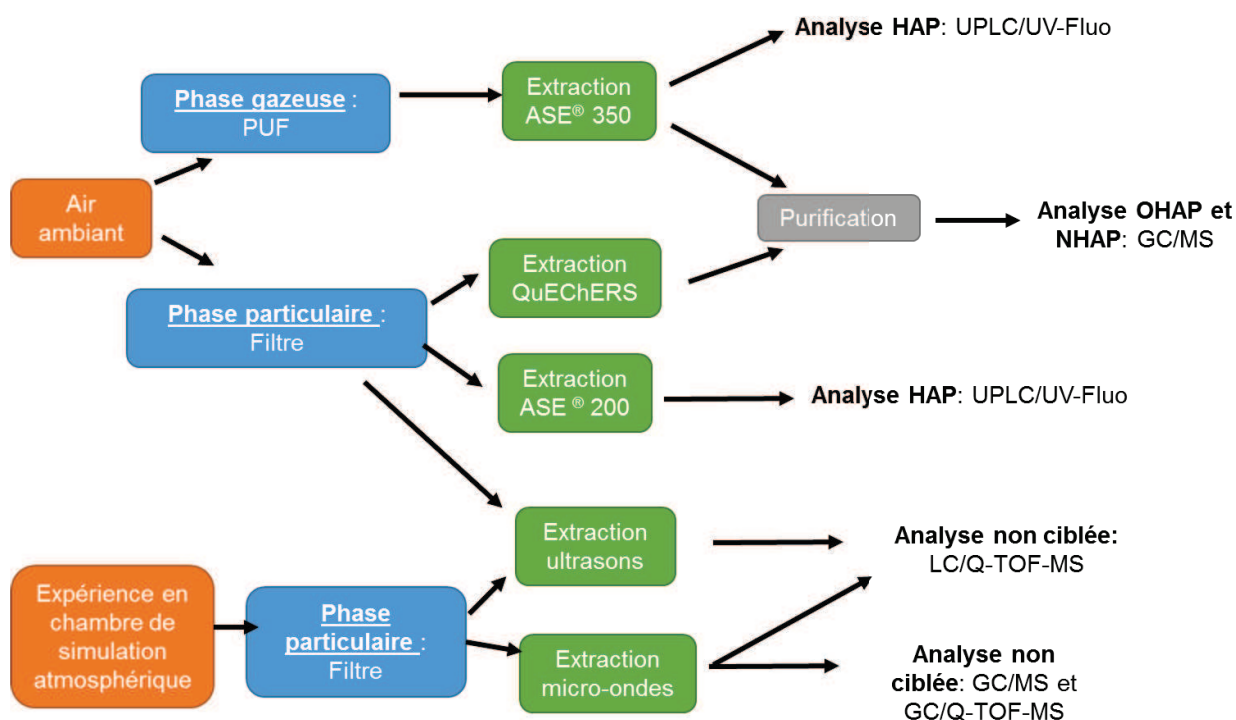


Figure II.10 : Schéma descriptif des méthodes de préparation utilisées selon les échantillons et les analyses effectuées.

II.4.1.1. Extraction

L'extraction des composés présents dans les échantillons environnementaux peut être réalisée à l'aide de différentes méthodes rapportées dans la littérature. Parmi ces méthodes d'extraction, le Soxhlet et les ultrasons sont les plus traditionnelles pour l'extraction des HAP des échantillons d'air ambiant. Ces méthodes bien qu'efficaces présentent comme désavantages d'être consommatrices de solvant et parfois longues. D'autres techniques d'extraction ont été développées et mises en œuvre afin de réduire la quantité de solvant utilisée, le temps d'extraction et leur coût.

Dans ce travail, en raison des spécificités de chaque type d'échantillons aussi que des expertises des équipes avec qui le travail de collaboration a été mené, quatre méthodes d'extraction différentes ont été utilisées pour extraire les CAP des phases gazeuse et particulaire

atmosphériques: l'extraction accélérée par fluide pressurisé, l'extraction de type QuEChERS (acronyme pour Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe), l'extraction par ultrasons et l'extraction par micro-ondes automatique.

II.4.1.1.1. L'extraction accélérée par fluide pressurisé (ASE)

L'extraction accélérée par fluide pressurisé est une méthode automatisée permettant de traiter une série de plusieurs échantillons successivement, en limitant la quantité de solvant utilisée (20-50 mL) et en réalisant les extractions en des temps courts (15-30 min). Cette technique permet aussi d'effectuer des extractions avec différents solvants, dans une large gamme de température (20°C à 200°C) et de pression (1-200 bars) permettant ainsi d'extraire une large gamme de composés organiques (Becouze *et al.*, 2011 ; Camino-Sanchez *et al.*, 2011 ; Helaleh et Al-Rashdan, 2013) dans différentes matrices environnementales (Liguori *et al.*, 2006 ; Barco-Bonilla *et al.*, 2009 ; Masala *et al.*, 2014). Néanmoins, cette technique d'extraction doit souvent être complétée par une ou plusieurs étapes de purification puisqu'elle peut entraîner l'extraction de composés interférents.

Lors de cette étude, cette technique a été utilisée pour l'extraction des CAP présents en phase gazeuse (PUF) (par ASE® 350, Dionex) et celle des HAP en phase particulaire (poinçons de filtres de $\varnothing = 47$ mm) (par ASE® 200, Dionex) prélevés sur le site des Frênes pendant l'année 2013. Les extractions par ASE® ont été réalisées par l'INERIS.

L'extraction accélérée par fluide pressurisé consiste à placer une cellule contenant l'échantillon dans un four dans lequel elle va être chauffée et mise sous pression. Le solvant va alors être introduit dans la cellule pour permettre l'extraction des analytes. La cellule subit ensuite différents cycles d'extraction statique puis est séchée à l'azote. L'extrait est recueilli au cours de l'extraction dans des flacons de récupération. L'utilisation de hautes température et pression permet d'augmenter la solubilité des molécules dans le solvant et favorise donc son extraction de la matrice en un temps limité.

Le mode opératoire utilisé consiste à placer dans le fond d'une cellule d'extraction un filtre de cellulose et de positionner ensuite le poinçon de filtre ou le PUF [enrobé de papier (Kimwipes) préalablement conditionné au solvant par ASE, cf. Tableau II.5] à l'intérieur de la cellule. Dans le cas de l'extraction des filtres, le volume mort de la cellule est comblé à l'aide de sable de Fontainebleau préalablement conditionné afin de réduire la quantité de solvant utilisée (Figure II.11). Selon la matrice extraite, la cellule subit différents programmes d'extraction dont les détails sont présentés dans le Tableau II.5.

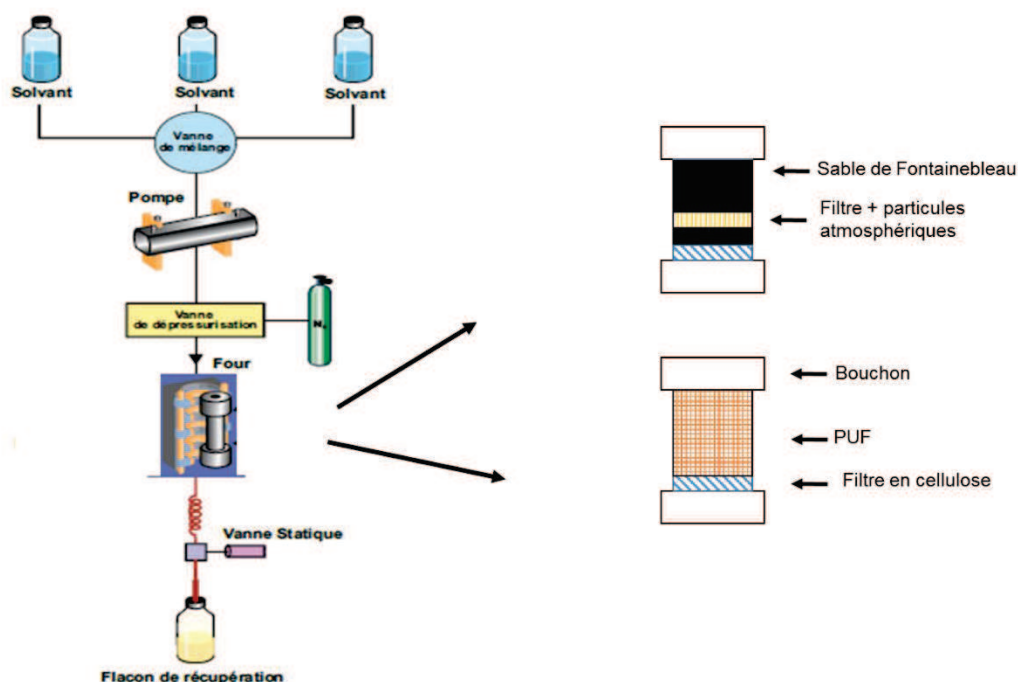


Figure II.11 : Schéma de principe de l'extraction accélérée par fluide pressurisé.

Le conditionnement des PUF est effectué à l'hexane (1 cycle) puis à l'acétone (2 cycles) alors que les extractions sont seulement effectuées à l'acétone (2 cycles). L'utilisation de l'acétone et de l'hexane/acétone est préférée à celle du dichlorométhane car ce dernier engendre une dégradation des PUF et la possibilité de retrouver des composés interférents dans les extraits (Desert Research Institute SOP, 2008).

Tableau II.5 : Paramètres d'extraction des phases gazeuse (HAP, OHAP et NHAP) et particulaire (HAP) avec l'ASE®.

Solvant	Extraction des PUF		Extraction des filtres
	ASE 350		ASE 200
	Hexane (conditionnement)	Acétone (conditionnement et extraction)	Dichlorométhane (conditionnement et extraction)
Durée de chauffage	5 min	5 min	6 min
Durée de l'extraction statique	15 min	15 min	6 min
Nombre de cycles	1	2	3
Renouvellement de solvant	80 %	80 %	90 %
Temps de purge	150 s	200 s	120 s
Température	80 °C	80 °C	120 °C
Pression	100 bars	100 bars	140 bars
Volume de cellule	100 ml	100 ml	11 ml

Dans le cas de la phase particulaire, une quantité connue d'étalon de capacité d'extraction (6-méthylchrysène) est ajoutée avant chaque extraction aux échantillons (10 µL sur les filtres). Après extraction, l'extrait est reconcentré puis repris dans 2 mL d'acétonitrile pour ensuite être analysé par UPLC/UV-Fluorescence.

Pour la phase gazeuse, une quantité connue d'étalons internes d'extraction marqués (composés NHAP et OHAP deutérés) est ajoutée avant extraction (Tableaux II.9 et II.10) et un étalon de capacité d'extraction (6-méthylchrysène) est ajoutée aux échantillons (20 µL sur les PUF d'une solution à 1 ng.µL⁻¹). L'extrait obtenu est reconcentré sous flux d'azote (30 °C), repris dans l'acétonitrile (2 mL) puis est séparé en deux fractions. Une fraction est utilisée pour l'analyse des HAP par UPLC/UV-Fluo et l'autre fraction subit une étape de purification et sera dédiée à l'analyse des OHAP et NHAP par GC/MS.

II.4.1.1.2. L'extraction de type QuEChERS

L'extraction de type QuEChERS signifiant **Quick** (rapide), **Easy** (facile) **Cheap** (bon marché), **Effective** (efficace), **Rugged** (Robuste) and **Safe** (sûre) a initialement été développée par Anastassiades *et al.* en 2003 afin d'extraire des pesticides présents dans les fruits et les légumes. Cette méthode originale est notamment basée sur l'utilisation d'un vortex pour réaliser des étapes d'extraction, de séchage et de purification des échantillons. Il s'agit d'une méthode simple, rapide, faiblement consommatrice en solvant et peu coûteuse en termes de préparation et d'investissement. Du fait des nombreux avantages que présente cette méthode, elle a été développée et adaptée pour l'extraction d'autres types de matrice telles que les sols (Pule *et al.*, 2012) et les poissons (Ramalhosa *et al.*, 2009 ; Forsberg *et al.*, 2011) et à d'autres composés tels que les PCB (Kalachova *et al.*, 2011) et les HAP (Cai *et al.*, 2012 ; Smith *et al.*, 2012). Récemment, l'utilisation de cette méthodologie a été adaptée pour l'extraction des CAP (HAP, OHAP et NHAP) de la phase particulaire atmosphérique (air ambiant et à l'émission) et a été validée en comparant les résultats obtenus aux valeurs certifiées disponibles pour différents matériaux de référence (NIST SRM 1649a, b et 2787 ; Urban dust et Fine particulate matter PM₁₀) (Albinet *et al.*, 2013 ; Albinet *et al.*, 2014).

Dans le cadre de ce travail, l'extraction QuEChERS a été utilisée pour l'extraction des OHAP et NHAP de la phase particulaire atmosphérique présente sur les filtres prélevés sur le site de fond urbain des Frênes. Cette méthode d'extraction a été privilégiée du fait du grand nombre d'échantillons dont la préparation a pu être effectuée en un temps limité.

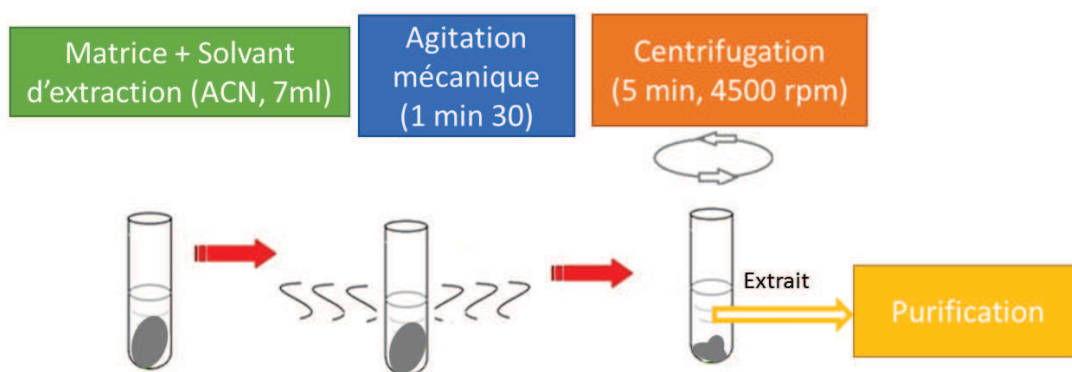


Figure II.12 : Principe de l'extraction de type QuEChERS utilisée pour l'extraction des NHAP et OHAP de la phase particulaire atmosphérique.

Le protocole expérimental (décrit dans la Figure II.12) consiste à extraire par une brève agitation au vortex (DVX-2500 Multitube Vortexer, VWR, 2500 rpm, 1,5 min) au solvant (acétonitrile, ACN, 7 mL) les poinçons de filtre ($\varnothing = 47$ mm) placés dans des tubes en verre (préalablement pyrolysés à 500 °C pendant 12h). Les tubes sont ensuite centrifugés (Sigma-3-16PK, 5 min, 4500 rpm) et le surnageant est récupéré (5 mL) et concentré sous flux d'azote (60 °C) avant de subir une étape de purification (détaillée dans la partie suivante).

L'extraction simultanée est possible jusqu'à 60 filtres. En pratique, environ 12 filtres sont extraits simultanément. Cette méthode d'extraction simple à mettre en œuvre, permet de réduire significativement les coûts d'extraction, et les temps de préparation des échantillons. De plus, aucun investissement coûteux n'est nécessaire (< 6 k€ pour le vortex et la centrifugeuse) et aucune maintenance lourde n'est requise. Cette méthode d'extraction douce (peu ou pas d'interférents sont extraits de la matrice) est réalisée à température ambiante ce qui permet de conserver l'intégrité de l'échantillon et évite tout problème de dégradation des composés cibles ou de formation de sous-produits, contrairement à l'utilisation de l'ASE® pour les OHAP par exemple (Lintelmann *et al.*, 2005).

II.4.1.1.3. L'extraction par ultrasons

Lors de ce travail, l'extraction par ultrasons a été utilisée afin d'extraire la phase particulaire recueillie au cours des expériences en chambre de simulation atmosphérique réalisées à l'UNC, lors de l'étude de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène.

Cette méthode d'extraction traditionnelle a été utilisée dans d'autres études pour l'extraction des CAP présents dans des particules générées au cours d'expériences en laboratoire (Kautzman *et al.*, 2010 ; Healy *et al.*, 2012 ; Zhou et Wenger, 2013a et b) mais aussi pour l'extraction des organosulfates à la fois générés en laboratoire ou mesurés sur des particules atmosphériques (Iinuma *et al.*, 2007c ; Surratt *et al.*, 2008 ; Hansen *et al.*, 2014 ; He *et al.*, 2014).

L'extraction solide/liquide des filtres (22 mL, méthanol) a été effectuée par extraction sous ultrasons (VWR) pendant 45 min dans des flacons préalablement nettoyés (3 fois avec 3 mL de méthanol et sous agitation). Les échantillons sont ensuite reconcentrés à température ambiante et à sec sous flux d'azote. Chaque échantillon est enfin repris dans 1 mL de MeOH afin d'être analysé en spectroscopie UV-Vis.

L'analyse par spectroscopie UV-Vis est réalisée entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectromètre à double faisceau (U3300, Hitachi). Les cuves de mesure en quartz sont préalablement nettoyées à l'eau Milli-Q et au méthanol. Le méthanol est utilisé comme solvant de référence. Entre chaque échantillon, le nettoyage des cuves est réalisé ainsi qu'un blanc afin de détecter une quelconque contamination entre les échantillons.

Après les analyses en UV-Vis, les échantillons sont de nouveau reconcentrés à sec à température ambiante sous flux d'azote. Ils sont ensuite repris dans 150 µL d'un mélange eau/méthanol (v/v : 50/50) et transvasés dans des flacons d'injection pour injection en UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS.

Des échantillons de particules atmosphériques (PM_{2,5}) ont aussi été préparés et analysés dans le but de confirmer la présence de composés sulfatés dans l'air ambiant. Des filtres prélevés dans le cadre du projet CalNex (California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change) provenant du site de mesure de Pasadena connu pour ses épisodes de smog photochimique (Ryerson *et al.*, 2013) ont été analysés. Ces filtres ont été prélevés du 15 mai au 15 juin 2010 par l'équipe de Jason Surratt.

Une deuxième série de filtres prélevés par l'équipe d'E.A. Stone et provenant de Lahore au Pakistan ont été analysés. Ce site est marqué par de fortes concentrations en particules avec des moyennes annuelles de concentration pouvant être supérieures à 300 µg.m⁻³ (PM₁₀) (Stone *et al.*, 2010). Les filtres ont été prélevés de janvier 2007 à janvier 2008.

La préparation de ces échantillons a été effectuée selon la même procédure que celle décrite ci-dessus avec une étape de filtration des extraits réalisée juste avant la reconcentration (filtres seringue, 0,2-µm en PTFE, Pall Life Science, Acrodisc).

II.4.1.1.4. L'extraction assistée par micro-ondes

L'extraction d'aérosols organiques secondaires issus de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène et des AOS issus de l'oxydation de l'acénaphthylène avec l'ozone (expériences en chambre de simulation atmosphérique issues de la thèse de Matthieu Riva) ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse par extraction assistée par micro-ondes.

L'extraction assistée par micro-ondes est une méthode d'extraction rapide, facile à mettre en œuvre et permettant de traiter plusieurs échantillons simultanément. Lors de ce travail, l'extraction par micro-ondes a été réalisée à l'aide de l'appareil StartE (Milestone) contenant un magnétron avec un diffuseur rotatif permettant une distribution homogène des micro-ondes au sein de la cavité. Les échantillons sont placés dans un flacon en verre fermé entraînant une mise sous

pression de l'échantillon lors de l'extraction. Lorsque le flacon atteint une pression supérieure à 15 bars, un système de valve présent dans le bouchon du flacon permet de libérer le gaz en excès pour éviter toute surpression. Tout au long de l'extraction, la température dans le système est suivie et régulée à l'aide d'une sonde de température placée dans un flacon contenant uniquement du solvant. Après extraction, le système est refroidi avant d'être ouvert pour éviter les éventuelles pertes des composés semi-volatils.

Dans le cas de l'extraction des filtres issus de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène, les filtres sont placés à l'intérieur des flacons dédiés aux extractions micro-ondes. Des étalons internes (naphthalène-d8, 20 μL solution à $1,42 \mu\text{g.g}^{-1}$; 1,4-naphtoquinone-d6, 250 μL solution à $0,27 \mu\text{g.g}^{-1}$; 1-nitronaphthalène-d7, 250 μL solution à $0,25 \mu\text{g.g}^{-1}$) sont rajoutés sur les filtres. Après ajout de dichlorométhane (30 mL), les flacons sont placés sur le rotor de l'extracteur et l'extraction est réalisée selon les conditions présentées dans la Figure II.13. Après extraction, l'extrait est récupéré, reconcentré sous flux d'azote à 30°C . Un étalon deutéré (pyrène-d10, 30 μL , solution à $3,51 \mu\text{g.g}^{-1}$) est alors rajouté en fin de protocole. Les échantillons sont de nouveaux reconcentrés juste avant l'analyse par GC/MS et GC/Q-TOF-MS.

Dans le cas de l'extraction des filtres issus de la photooxydation de l'acénaphthylène, la procédure utilisée est la suivante : les filtres sont placés à l'intérieur des flacons destinés à l'extraction par micro-ondes. Un étalon interne (acénaphthylène-d8, 50 μL solution à $1,25 \mu\text{g.g}^{-1}$) est rajouté sur les filtres. 20 mL de méthanol sont rajoutés puis l'extraction est réalisée selon les conditions présentées dans la Figure II.13. Après extraction, l'extrait est séparé gravimétriquement en 4 aliquotes de 5 mL chacun. Le premier extrait est reconcentré à sec sous flux d'azote à 30°C et repris dans l'isooctane pour ensuite être injecté en GC/MS. Le pyrène-d10 (30 μL , solution à $3,51 \mu\text{g.g}^{-1}$) est rajouté alors comme étalon seringue. Un deuxième aliquote est réduit sous flux d'azote à 30°C jusqu'à environ 100 μL . 50 μL de cet extrait est ensuite mélangé à 50 μL d'eau pour réaliser ensuite une injection en LC/ESI/Q-TOF-MS. Les deux autres aliquotes ont été conservées pour d'éventuelles analyses complémentaires ultérieures.

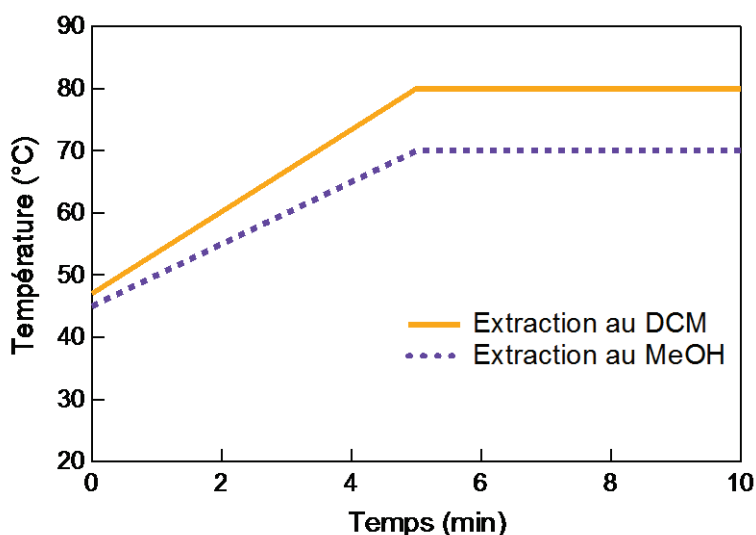


Figure II.13 : Programme d'extraction assistée par micro-ondes pour une extraction au dichlorométhane (DCM) et une extraction au méthanol (MeOH).

Les quantités d'étalons internes et de solvants rajoutées sont systématiquement contrôlées de manière gravimétrique (Metler Toledo, précision 0,1 mg).

II.4.1.2. Purification

Dans le cadre de ce travail de thèse, une étape de purification a été appliquée uniquement sur les échantillons d'air ambiant (gazeux + particulaire) provenant du site des Frênes (Grenoble) afin d'éliminer les interférents potentiels présents dans ces matrices complexes.

La même purification est effectuée sur les extraits des PUF et des filtres. Celle-ci est réalisée sur phase solide (SPE) de silice (SiOH, CHROMABOND®, Macherey Nagel, 3 mL, 500 mg). Dans le cas des filtres, la totalité de l'extrait est traité alors que pour les PUF, seule une fraction de l'extrait reconcentré après extraction commune avec les HAP est traité (300 µL, déterminés précisément par pesée, précision = 0,1 mg). L'extrait reconcentré presque à sec sous flux d'azote (60°C) est d'abord élué sur la silice avec 1 mL de pentane. La fraction obtenue n'est pas gardée et permet d'éliminer les alcanes. L'extrait est ensuite élué avec 9 mL d'un mélange DCM/pentane (v/v : 35/65). L'extrait purifié est finalement reconcentré sous flux d'azote (60°C) et repris dans un volume de 100 µL à 400 µL selon les échantillons (fonction de la concentration potentielle des analytes). L'ajout d'étalons deutérés (Tableaux II.9 et II.10, paragraphe II.4.2.(b)) est alors réalisé juste avant l'analyse en GC/MS.

II.4.2. Analyses

II.4.2.1. Analyse des HAP par UPLC/UV-Fluorescence

L'analyse des HAP a été réalisée par chromatographie liquide couplée à la détection par ultraviolet et fluorescence (UPLC/UV-Fluo : Thermo Scientific, Dionex Ultimate 3000). Les paramètres d'analyse sont présentés en détail dans les tableaux ci-dessous (Tableaux II.6 et II.7). Les analyses des HAP ont été réalisées à l'INERIS par Nadine Guillaumet et Noémie Nuttens.

Tableau II.6 : Paramètres de séparation chromatographique des HAP (phase gazeuse et particulaire) par UPLC.

Injection	Volume injecté	1 μ L
	Température du four	30 °C
	Phase mobile	H ₂ O/ACN (v/v)
	Temps	ACN (% v)
	0 – 0,9 min	40
	0,9 – 21 min	40 → 100
	21 – 29,5 min	100
Séparation	Programme d'élution	29,5 – 31 min
		100 → 40
		31 – 34 min
		40
		Durée total d'analyse : 31 min
	Débit phase mobile	0,42 mL.min ⁻¹
	Colonne	Zorbax Eclipse PAH (2,1 mm x 150 mm x 1,8 μ m)

Tableau II.7 : Paramètres de détection des HAP en phase gazeuse et particulaire par UV/Fluorescence et limites de quantification.

Composé	Abréviation	λ d'excitation (nm)	λ d'émission (nm)	LQ (ng.mL ⁻¹)
1-Méthylnaphtalène	1-MN	280	324	1
2-Méthylnaphtalène	2-MN			1
Acénaphène	Acé	280	324	1
Fluorène	Fluo			1
Phénanthrène	Phe	250	352	1
Anthracène	Anth	252	400	1
Fluoranthène	Flt	288	462	1
2-Méthylfluoranthène	2-MFlt			1
Pyrène	Pyr	272	392	1
Benz[a]anthracène	B[a]A			1
Chrysène	Chry	275	380	1
Rétène	Ret			1
Benzo[e]pyrène	B[e]P	261	415	1
Benzo[j]fluoranthène	B[j]F	319	504	1
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	261	415	1
Benzo[k]fluoranthène	B[k]F	300	404	1
Benzo[a]pyrène	B[a]P			1
Dibenz[a,h]anthracène	D[a,h]A	300	420	1
Benzo[g,h,i]perylène	B[g,h,i]P			1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	In[1,2, 3-c,d]P	300	500	1
Coronène	Cor	300	440	1

La quantification est réalisée par étalonnage externe à l'aide de solutions étalons (9 points, étalonnage de 1 ng.mL^{-1} à 500 ng.mL^{-1}). Le 6-méthylchrysène est utilisé comme étalon de contrôle d'efficacité d'extraction. Au final, 21 HAP ont été quantifiés dans les échantillons.

II.4.2.2. Analyse des HAP fonctionnalisés

II.4.2.2.1. Analyse par GC/MS et GC/Q-TOF-MS

Lors de ce travail, l'analyse des HAP fonctionnalisés a pu être réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC Agilent 7890 A MS Agilent 5975 C).

Pour l'analyse des échantillons d'air ambiant (gazeux + particulaires) provenant du site des Frênes, l'analyse a été effectuée de manière ciblée par ionisation chimique négative au méthane et la quantification des molécules a été réalisée par étalonnage interne.

Les analyses des échantillons issus des expériences en chambre de simulation atmosphérique (expériences à Chapel Hill et de la thèse de Matthieu Riva) ont été réalisées de manière non ciblée par ionisation électronique. Pour contrôler le protocole, des étalons deutérés de contrôle de protocole ont été ajoutés aux échantillons afin de pouvoir comparer les échantillons les uns avec les autres mais aucune quantification n'a été réalisée. Les paramètres instrumentaux utilisés sont présentés dans le Tableau II.8.

Tableau II.8: Paramètres d'analyse utilisés pour l'analyse des HAP fonctionnalisés issus d'échantillons prélevés dans l'air ambiant et d'échantillons issus d'expériences en chambre de simulation.

Type d'échantillon		Echantillons d'air ambiant (phases gazeuse et particulaire)	Echantillons particulaire prélevés en chambre de simulation Réactivité de l'acénaphthylène	Réactivités du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène	
		GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/Q-TOF-MS
Injection	Volume injecté	1 µL		1 µL	
	Température de l'injecteur	140 °C		250 °C	
	Mode d'injection	Pulsed splitless (30 psi)		Pulsed splitless (25 psi)	
Séparation	Température du four	70 °C (5,1 min) de 70 °C à 190 °C (45 °C.min ⁻¹) de 190 °C à 320 °C (5 °C.min ⁻¹) 320 °C (5 min)	50 °C (2 min) 50 °C à 300 °C (10 °C.min ⁻¹) 300 °C (5 min)	40 °C (2 min) 50 °C à 300 °C (10 °C.min ⁻¹) 300 °C (5 min)	
	Gaz vecteur	He (99,9999 % de pureté)		He (99,9999 % de pureté)	
	Débit du gaz vecteur	1,5 mL.min ⁻¹		1,3 mL.min ⁻¹	
	Colonne	Optima-5ms Accent (5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane) 30 m x 250 µm x 0,25 µm	Agilent HP-5MS-UI (5%-Phenyl-methylpolysiloxane) 30 m x 250 µm x 0,25 µm		
	Température de la ligne de transfert	320 °C		300 °C	
	Type d'ionisation	ionisation chimique négative (NICI) CH ₄ (99,9995 % de pureté) + triple filtre Agilent		Ionisation électronique (EI)	
Détection	Gaz réactant			-	
	Débit du gaz réactant	2,5 mL.min ⁻¹		-	
	Température de la source d'ionisation	150 °C		230 °C	
	Température du quadripôle	150 °C		150 °C	
	Energie d'ionisation	235 eV		70 eV	
			Scan (50-400 m/z) et	Scan (50-400 m/z) et	
	Mode de détection	sélection d'ions (SIM)	SIM (Acénaphthylène, 152 m/z ; Acénaphthylène-d8, 160 m/z et Pyrène-d10, 212 m/z)	SIM (Naphthalène, 128 m/z ; Naphthalène-d8, 136 m/z ; 1,4-Naphtoquinone-d6, 164 m/z ; 1-Nitronaphtalène-d7, 180 m/z et Pyrène-d10, 212 m/z)	50-500 m/z

➤ Quantification des OHAP et NHAP sur les échantillons des Frênes

La quantification est réalisée à l'aide d'étalons internes (1,4-naphtoquinone-d6, 9,10-anthraquinone-d8, 1-nitronaphtalène-d7, 2-nitrobiphényle-d9, 2-nitrofluorène-d9, 9-nitroanthracène-d9, 3-nitrofluoranthène-d9, 6-nitrochrysène-d11) ajoutés sur la matrice (filtre ou PUF) avant extraction (*phase particulaire* : 5 µL d'une solution à 1 ng.µL⁻¹; *phase gazeuse* : 100 µL d'une solution à 1 ng.µL⁻¹ et 5 ng.µL⁻¹ pour les NHAP et les OHAP respectivement). Ces étalons deutérés sont utilisés pour la quantification des composés mesurés dans les échantillons et sont appelés « surrogates ».

Avant injection et analyse, une masse connue d'étalon interne « seringue » (9-Fluorénone-d8 et 1-Nitropyrene-d9) est introduite dans les extraits (*phase particulaire* : 5 μL d'une solution à 1 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$; *phase gazeuse* : 15 ou 30 μL d'une solution à 1 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$). Ces étalons internes « seringues » sont utilisés pour évaluer les taux de récupération des « surrogates ». Les « surrogates » ont une structure proche des composés quantifiés, permettant ainsi de mimer le comportement des composés lors des différentes étapes du protocole analytique. Cependant, il est important de souligner que le nombre de composés marqués disponibles dans le commerce est limité. Ainsi un seul composé deutéré a été utilisé pour quantifier plusieurs composés. L'étalonnage est réalisé à partir de 8 solutions étalons contenant à la fois des « surrogates », les étalons « seringues » et les composés à quantifier (*phase particulaire* : gamme d'étalonnage allant de 2 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ à 500 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$, *phase gazeuse* : de 10 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ à 1 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ pour les OHAP et de 5 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ à 500 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ pour les NHAP). L'étalonnage est réalisé lors de chaque séquence d'analyse et des étalons de contrôle et de suivi de stabilité de l'appareil sont régulièrement analysés lors de la séquence d'analyse (environ tous les 10 échantillons). L'ensemble permet d'établir les droites d'étalonnage des NHAP et OHAP comprenant environ 16 points ($0,99 > r^2 > 0,80$ pour tous les composés). 31 OHAP et 32 NHAP ont été quantifiés en utilisant ce protocole d'analyse (Tableaux II.9 et II.10).

Tableau II.9: OHAP et composés oxygénés quantifiés dans les échantillons des Frênes, ions suivis et LQ instrumentales en GC/NICI/MS (Albinet et al., 2014).

Composés	Abréviations	Ions suivis (m/z)	Etalons internes d'extraction	Ions suivis (m/z)	^a LQ instrumentale (pg injectés)
Phtaldialdéhyde	Pht	134	1,4-Naphtoquinone-d6	164	0,01
1,4-Naphtoquinone	1,4-NQ	158			0,01
1-Naphtaldéhyde	1-Nay	156			0,07
Anhydride phtalique	PhtA	148	9,10-Anthraquinone-d8	216	0,02
(E)-2-Formylcinnamaldéhyde	2-FCin	160			0,04
1,2-Naphtoquinone	1,2-NQ	158			4,58
Benzophénone	Bzophe	182			0,36
1-Acénaphténone	1-Aceone	168			0,13
9-Fluorénone-d8		188			-
9-Fluorénone	9-Fluo	180			0,04
Anhydride 1,2-naphtalique	1,2-NA	198			0,03
Biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	Biph 2,2'	210			0,02
Xanthone	Xanth	196			0,70
Acénaphtènequinone	AceQ	182			0,11
2,3-Naphtalènedicarboxylique anhydride		198			0,18
Anthrone	Anthro	194			1,48
6H-Dibenzo[b,d]pyrène-6-one	6H-DPone	196			1,75
9,10-Anthraquinone	9,10-ANQ	208			0,01
Anhydride 1,8-naphtalique	1,8-NA	198			0,02
1,4-Anthraquinone	1,4-ANQ	208			0,15
Biphényl-4,4'-dicarboxaldéhyde	Biph 4,4'	210			0,04
2-Méthylanthraquinone	2-MANQ	222			0,11
9-Phénanthrène carboxaldéhyde	9-PheCar	206			0,04
9,10-Phénanthrènequinone	9,10-PQ	208			2,38
2-Nitro-9-fluorénone	2N9fluo	225			0,10
Benzo[a]fluorénone	BaFone	230			0,03
Benzo[b]fluorénone	BbFone	230			0,12
Benzanthrone	Bzone	230			0,07
1-Pyrène carboxaldéhyde	1-PyrCar	230			0,06
Acéanthrènequinone	AceanQ	232			0,51
Benz[a]anthracène-7,12-dione	B-7,12-D	258			0,15
1,4-Chrysènequinone	1,4-CHRQ	258			2,43

^a Limite de quantification

Tableau II.10: NHAP quantifiés dans les échantillons des Frênes, ions suivis et LQ instrumentales en GC/NICI/MS (Albinet et al., 2014).

Composés	Abréviations	Ions suivis (m/z)	Étalons internes d'extraction	Ions suivis (m/z)	^c LQ instrumentale (pg injectés)
1-Nitronaphtalène	1-NN	173			0,01
2-Méthyl-1-Nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-Nitronaphtalène ^a	2-M1NN + 1-M5NN	187			0,003
2-Nitronaphtalène	2-NN	173	1-Nitronaphtalène-d7	180	0,02
2-Méthyl-4-Nitronaphtalène	2-M4NN	187			0,02
1-Méthyl-4-Nitronaphtalène	1-M4NN	187			0,07
1-Méthyl-6-Nitronaphtalène	1-M6NN	187			0,09
1,5-Dinitronaphtalène	1,5-DNN	218			0,04
2-Nitrobiphényle	2-Nbi	199			0,01
3-Nitrobiphényle	3-Nbi	199	2-Nitrobiphényle-d9	208	0,02
3-Nitrodibenzofurane	3-NDibf	213			0,27
5-Nitroacénaphène	5-NAce	199			0,07
2-Nitrofluorène	2-NF	211	2-Nitrofluorène-d9	220	0,04
9-Nitroanthracène	9-NA	223			0,07
9-Nitrophénanthrène	9-NPhe	223			0,05
2-Nitrodibenzothiophène	2-NDithio	229	9-Nitroanthracène-d9	232	0,06
3-Nitrophénanthrène	3-NPhe	223			0,05
2-Nitroanthracène	2-NA	223			0,17
9-Méthyl-10-nitroanthracène	9-M10NA	237			0,05
2-Nitrofluoranthène ^b	2-NFlt	247			0,09
3-Nitrofluoranthène ^b	3-NFlt	247			0,09
4-Nitropyrene	4-NP	247	3-Nitrofluoranthène-d9	256	0,06
1-Nitropyrene-d9		256			-
1-Nitropyrene	1-NP	247			0,09
2-Nitropyrene	2-NP	247			0,61
7-Nitrobenz[a]anthracène	7-NBaA	273			0,08
6-Nitrochrysène	6-NChry	273			0,05
1,3-Dinitropyrene	1,3-DNP	292			0,33
1,6-Dinitropyrene	1,6-DNP	292	6-Nitrochrysène-d11	284	0,19
1,8-Dinitropyrene	1,8-DNP	292			0,19
1-Nitrobenzo[e]pyrène	1-NBeP	297			0,07
6-Nitrobenzo[a]pyrène	6-NBaP	297			0,07
3-Nitrobenzo[e]pyrène	3-NBeP	297			0,24

^a 2-M1NN et 1-M5NN ne sont pas séparés dans les étalons et les échantillons avec la colonne utilisée (phase 5 % diphenyl – 95 % diméthylpolysiloxane)

^b 2-NFlt et 3-NFlt ne sont pas séparés avec la colonne utilisée (phase 5 % diphenyl – 95 % diméthylpolysiloxane).

^c Limite de quantification

➤ Assurance qualité

Des blancs de terrain (PUF et filtres ont été réalisés) pour les HAP et leurs dérivés lors des prélèvements effectués pendant l'année 2013 (n = 9). De façon générale, la contamination des blancs de terrain dans le cas des OHAP et NHAP est très faible et pour la grande majorité des composés, ils ne sont pas détectés dans les blancs. Pour les composés détectés, les niveaux des blancs sont dans tous les cas inférieurs à 25 % de la moyenne annuelle des concentrations individuelles en NHAP ou OHAP (dans l'une ou l'autre des phases, gazeuse ou particulaire). Ces niveaux de concentrations sont essentiellement dus, pour la plupart des composés, au fait qu'ils soient présents en très faible quantité dans une phase spécifique (particulaire ou gazeuse). Au final, seuls 6 OHAP et 4 NHAP (*phase gazeuse* : anhydride phthalique, anhydride 1,2-naphtalique, 1,5-dinitronaphtalène, biphényle-4,4'-dicarboxaldéhyde, benzanthrone ; *phase particulaire* : benzophénone, 2-nitrobiphényle, 3-nitrobiphényle, biphényle-2,2'-dicarboxaldéhyde, 2-nitrofluorène) présentent des niveaux de concentrations dans les blancs de terrain supérieurs à 30

% des concentrations moyennes annuelles. Le traitement de l'analyse des blancs de terrain a conduit à l'exclusion de 2 composés : le biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde (phase particulaire) et l'anhydride 1,2-naphtalique (phase gazeuse) car la contamination des blancs n'est pas explicable dans leur cas par leur faible présence en phase gazeuse ou particulaire. La moyenne des blancs terrains obtenue pour chacun de ces composés individuels a été systématiquement retirée de chaque échantillon.

Pour les NHAP et OHAP, une étude de la variabilité de chaque étalonnage réalisé a été effectuée. Lorsque pour un composé donné, la variabilité de l'étalonnage était supérieure à 30 %, celui-ci a été systématiquement rejeté. Cela concerne essentiellement 5 OHAP : (*phase gazeuse* : benzophénone, 2,3-naphtalènedicarboxylique anhydride, anthrone; *phase particulaire* : 1,2-naphtoquinone, 2,3-naphtalènedicarboxylique anhydride, anthrone, biphényl-4,4'-dicarboxaldéhyde, 1,4-chrysènequinone). Cependant, malgré la variabilité affichée de l'étalonnage de deux composés (6H-dibenzo[b,d]pyrène-6-one et la 9,10-phénanthrènequinone), leur quantification a tout de même été réalisée car ces composés ne présentaient pas de problèmes de blancs et uniquement une variabilité analytique ponctuelle. Les résultats obtenus pour ces composés doivent néanmoins être interprétés avec précaution.

Au final, 27 OHAP et 32 NHAP ont été quantifiés et retenus pour l'interprétation des résultats.

Les limites de quantification (LQ) (tableaux II.9 et II.10) ont été déterminées à partir du rapport signal/bruit obtenu sur le chromatogramme issu de la solution étalon ayant la plus faible concentration. Ce rapport a été multiplié par 10 afin d'obtenir une LQ instrumentale pour chaque composé. Pour l'ensemble des composés, (HAP, OHAP et NHAP) les concentrations mesurées dans les échantillons inférieures à la LQ instrumentale ont été remplacées pour les calculs des moyennes par la valeur de LQ/2 associée au composé quantifié.

Au cours de ce travail de thèse, des contrôles de capacité d'extraction des NHAP et OHAP ont été réalisés. Ceux-ci ont été effectués par l'extraction de deux matériaux de référence (NIST SRM 1649b (urban dust) et NIST SRM 2975 (diesel particulate matter)), pour lesquels des valeurs de références et indicatives sont disponibles pour certains NHAP et OHAP. Les résultats obtenus sont présentés en annexes (Tableaux dans Annexes : A2, A3, A4, A5, A6). Les résultats obtenus sont assez variables. Pour le NIST SRM 1649b, les valeurs des concentrations des NHAP obtenues avec la méthode QuEChERS sont souvent inférieures à celles obtenues avec l'ASE. Néanmoins, la comparaison des valeurs mesurées avec les valeurs certifiées du NIST sont parfois, pour certains composés plus proches avec la méthode QuEChERS (exemple : 3-nitrophénanthrène) en comparaison avec l'ASE. Le cas contraire est aussi reporté avec des

concentrations obtenues avec l'extraction à l'ASE conduisant à des valeurs plus proches de celles certifiées par le NIST (exemple : 2-nitrofluoranthène) par rapport à la méthode QuEChERS. Pour les OHAP les écarts sont encore plus importants et dépendent beaucoup du composé considéré. Notons par ailleurs, que les valeurs fournies par le NIST pour les OHAP sont des valeurs d'information non certifiées ne comportant pas d'incertitudes. La comparaison des valeurs obtenues avec les valeurs mesurées par d'autres équipes de recherche et les écarts entre celles-ci, montrent bien la difficulté de la mesure de ces composés dans l'air ambiant.

II.4.2.2.2. Analyse par LC/ESI/Q-TOF-MS

L'analyse non ciblée des échantillons issus de l'oxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène, ainsi que de l'ozonolyse de l'acénaphthylène en chambre de simulation a été réalisée en partie par LC/ESI/Q-TOF-MS (Tableau II.11). Les expériences relatives à cette dernière réaction avaient été réalisées lors de la thèse de Matthieu Riva. Seuls les composés soufrés ont fait l'objet d'une quantification absolue dans ce travail. Pour les autres produits d'oxydation des HAP identifiés au cours de ces expériences, seule une quantification relative a été réalisée.

Après séparation des composés à l'aide d'une colonne chromatographique, l'analyte va être introduit à l'intérieur de la source électrospray (ESI) par un capillaire métallique et pénétrer dans la zone d'ionisation dans laquelle une différence de potentiel est appliquée entre le capillaire et la contre électrode. Une accumulation de charge à la surface du liquide va entraîner la répulsion des charges entre elles. Du fait de cette répulsion, de l'attraction de ces charges vers la contre électrode, de l'action du gaz séchant (N_2) et du gradient de pression, la formation de gouttelettes de plus en plus petites et leur désolvatation va avoir lieu. Les ions vont ensuite passer à l'intérieur d'un capillaire et être échantillonnés pour être envoyés vers le spectromètre de masse (Figure II.14).

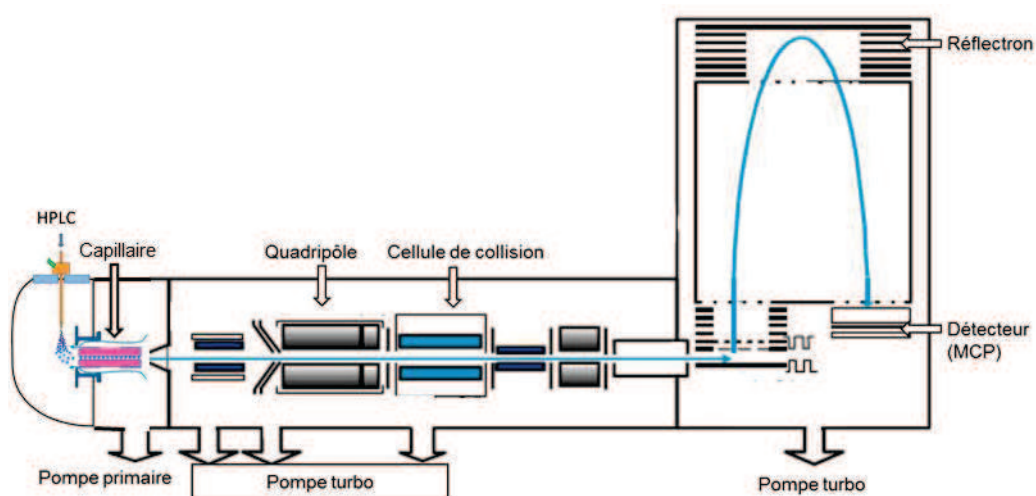


Figure II.14 : Schéma de principe de fonctionnement du LC/ESI/Q-TOF-MS

Les ions vont alors passer dans un quadripôle à l'intérieur duquel ils peuvent être sélectionnés. Ils vont ensuite se diriger vers une cellule de collision dans laquelle les ions peuvent être fragmentés par collision avec un gaz (N₂) selon l'énergie apportée au système. Les ions sont ensuite focalisés et envoyés dans l'analyseur à temps de vol. L'instrument est utilisé avec une résolution d'environ 20 000.

Tableau II.11 : Paramètres d'analyse utilisés pour l'analyse en LC/ESI/Q-TOF-MS des produits d'oxydation des HAP issus d'expériences en laboratoire.

		Réactivité du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène	Réactivité de l'acénaphthylène
Instrument		Agilent, 6520 Series	Agilent, LC 1290 infinity, MS 6540 UHD
Injection	Volume injecté	5 µL	2 µL
Séparation	Colonne	Waters Acquity UPLC HSS T3 1,8 µm, 2,1x100 mm	Kinetex C18 (Phenomenex) 1,7 µm, 2,1x100 mm
	Débit	0,3 mL.min ⁻¹	0,3 mL.min ⁻¹
	Phase mobile	A : eau + 0,1 % acide acétique B : méthanol + 0,1 % acide acétique	A : eau B : méthanol
	Programme d'élution	A (100 %) de 0 à 2 min A (100 → 10 %) de 2 à 10 min A (10 %) de 10 à 11 min A (10 → 100 %) de 11 à 15 min	A (100 %) 0 min A (100 → 0 %) de 0 à 20 min A (0 %) de 20 à 23 min A (0 à 100 %) 23.01 à 27 min
	Température colonne	45 °C	40 °C
DAD	Longueur d'onde	200 nm à 800 nm	-
ESI	Type de source	Dual ESI	AJS ESI
	Température de la source	300 °C	300 °C
	Débit du gaz	10 L.min ⁻¹	8
	Pression de nébulisation	35 psig	35 psig
	Source SheathGas	-	350
	Tempe (°C)	-	350
	Source SheathGas Flow	-	11 L.min ⁻¹
	Tension du capillaire	3500 V	3500 V
	Tension du fragmentor	100 V	125 °C
	Tension du skimmer	62 V	65 V
	Tension de l'octopôle RF peak	750 V	750 V
MS	Mode d'acquisition	Auto MS/MS	Auto MS/MS
	Gamme en MS	70-700 m/z	70 - 900
	Gamme en MS/MS	40-700 m/z	40-900
	Energie de collision	15 V	15 V

➤ Quantification des sulfonates et organosulfates

La quantification des sulfates et des organosulfates mesurés sur les filtres issus des expériences en chambre de simulation atmosphérique et les filtres d'air ambiant de Pasadena (CA, USA) et Lahore (Pakistan) a été réalisée par étalonnage externe à l'aide d'étalons présentés dans le Tableau II.12.

Tableau II.12 : Etalons utilisés pour la quantification des sulfates et des sulfonates lors des expériences en chambre de simulation atmosphérique.

Etalon de quantification (m/z)	Molécule quantifiée correspondante (m/z)
phényle (172,9903) + benzyle sulfate (187,0049) ^a	C ₆ H ₅ O ₄ S ⁻ (172,9905)
	C ₆ H ₄ NO ₆ S ⁻ (217,9751)
	C ₉ H ₁₁ O ₅ S ⁻ (231,0333)
	C ₁₁ H ₁₁ O ₇ S ⁻ (287,0243)
	C ₁₁ H ₁₃ O ₇ S ⁻ (289,0330)
4-hydroxybenzene sulfonate (172,9908)	C ₇ H ₅ O ₄ S ⁻ (184,9903)
	C ₇ H ₇ O ₄ S ⁻ (187,0066)
	C ₈ H ₅ O ₆ S ⁻ (228,9804)
	C ₉ H ₉ O ₅ S ⁻ (229,0159)
2-formylbenzene sulfonate (184,9908)	C ₇ H ₅ O ₄ S ⁻ (184,9903)
	C ₈ H ₇ O ₄ S ⁻ (199,0052)
	C ₈ H ₇ O ₅ S ⁻ (215,0008)
	C ₉ H ₇ O ₅ S ⁻ (227,0013)
	C ₁₀ H ₉ O ₆ S ⁻ (257,0139)
	C ₁₀ H ₉ O ₇ S ⁻ (273,0063)
	C ₁₀ H ₁₁ O ₇ S ⁻ (275,0228)
4-sulfobenzoïque acid (200,9857)	C ₁₀ H ₁₀ NO ₉ S ⁻ (320,0021)
	C ₇ H ₅ O ₅ S ⁻ (200,9851)

^a Moyenne des facteurs de réponse du phényle et du benzyle sulfate utilisée pour la quantification

Partie III

Articles

Article n° 1

One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs
at an urban site of Grenoble (France): seasonal
variability, gas/particle partitioning and cancer risk
estimation

One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs at an urban site of Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning and cancer risk estimation

Sophie Tomaz^{a,b,c}, Emilie Perraudin^{a,b}, Eric Villenave^{a,b} and Alexandre Albinet^{c*}

^aUniversité de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^bCNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^cInstitut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

* Corresponding Author: Email – alexandre.albinet@ineris.fr; Phone – +33 3 4455 6485

To be submitted to Science of the Total Environment

Abstract

21 PAHs, 27 OPAHs and 32 NPAHs were measured every third day during a whole year (2013) in both, gaseous (G) and particulate (P) phases, in the French urban location of Grenoble. Mean total concentrations (G+P) of PAHs and OPAHs were in the same range and about 25 ng m⁻³ and 10 ng m⁻³ for Σ_{21} PAHs and Σ_{27} OPAHs, respectively. Mean total NPAH concentrations were 50 to 100 times lower than OPAH and PAH concentrations and about 0.2 ng m⁻³ (Σ_{32} NPAHs). Annual concentrations were highly dependent on the seasonal variations with the highest concentrations observed in autumn and winter (from October to March, "cold" period) and lower concentrations during spring and summer (from April to September, "warm" period). Higher concentrations during the "cold" period may be explained by higher emissions from residential heating, especially from biomass burning emissions and influence of the geomorphology of Grenoble surrounded by three mountainous masses, therefore affected by thermal inversion layer leading to the stagnation of pollutants. Gas-particle partitioning of PAHs, OPAHs and NPAHs were dependent on the season, mainly affected semi-volatile compounds having higher concentrations in the particulate phase during the "cold" period. The seasonal impact on this partitioning have been confirmed by the correlation between the gas-particle distribution coefficient (Kp) with the temperature indicating that this partitioning was highly driven by ambient temperature and seasonal variations. Cancer risk assessment due to polycyclic aromatic compounds (PAC) was evaluated using toxic equivalent concentrations available in the literature (19 PAHs, 10 NPAHs and 1 OPAH). B[a]P equivalent

concentrations were 8 times higher during the “cold” period (1.4 ng m^{-3}) compared to the “warm” period (0.16 ng m^{-3}). $\Sigma_{19}\text{PAHs}$ highly accounted to the total cancer risk induced by PACs. $\Sigma_{10}\text{NPAHs}$ and $\Sigma_1\text{OPAH}$ only represented 4 % of the cancer risk evaluation during the whole year even if their contribution can be as high as 24 % of the total cancer risk. During the whole year, compounds measured in the particulate phase contributed to 76 % of the cancer risk.

1. Introduction

Air pollution is known to strongly impact human health and recently the World Health Organization (WHO) estimated that exposure to indoor and outdoor air pollution in 2012 lead to 7 million premature deaths in the world with 3.7 million deaths caused by outdoor air pollution (WHO, 2015). Numerous epidemiological studies have shown the relationship between air pollution and increased morbidity and mortality caused by the action of air pollution on the respiratory and cardiovascular system (Brook et al., 2011 ; Rückerl et al., 2011 ; Pope et al., 2004 ; Pope et al., 2012 ; Pope and Dockery, 2006). In Europe, according to the WHO estimation, exposure to particulate matter (PM) could lead to a reduction of life expectancy of 9 months (WHO, 2013). Impacts of fine particulate matter on health are also linked to its chemical composition and the action of toxic compounds such as heavy metals or polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Delfino et al., 2010 ; Fuzzi et al., 2015).

PAHs are a group of chemicals composed by at least two fused benzene rings and known to be carcinogenic, mutagenic and teratogenic compounds (Kim et al., 2013 ; IARC, 2010). Their ubiquitous presence in the atmosphere is of major concern and they are therefore regulated in Europe and USA (European Official Journal, 2004 ; US EPA, 2011). These anthropogenic compounds are mostly emitted in the atmosphere by incomplete combustion processes such as residential heating, wood burning and vehicle exhaust in both gaseous and particulate phases (Ravindra et al., 2008). Once emitted in the atmosphere, PAHs may undergo chemical oxidation following both, homogeneous and heterogeneous processes to form oxygenated and nitrated PAHs (OPAHs and NPAHs) (Keyte et al., 2013 ; Atkinson and Arey, 2007). Although OPAHs and NPAHs can be secondary compounds, they can also be emitted concomitantly to PAHs by the same combustion processes (Zielinska et al., 2004 ; Rogge et al., 1993a, b ; Huang et al., 2013 ; Chen et al., 2015). OPAHs and NPAHs are recognized to be probably more mutagenic than PAHs mainly because they can act as direct mutagens without previous enzymatic activation (Rozenkranz and Mermelstein, 1985 ; Durant et al., 1996 ; Pedersen et al., 2005 ; Jariyasopit et al., 2014a, b). These compounds are also suspected to be carcinogenic and are consequently classified in the 2A (probably carcinogenic to human) and 2B (possibly carcinogenic to human) group by IARC (IARC 2012, 2013).

PAHs, NPAHs and OPAHs are semi-volatile compounds which partition between gaseous and particulate phases (Odabasi et al., 1999 ; Albinet et al., 2008a ; Wei et al., 2015a) and are mainly

linked to the fine particulate matter fraction (Allen et al., 1997 ; Albinet et al., 2008b ; Di Fillippo et al., 2010 ; Ringuet et al., 2012a ; Di Fillippo et al., 2015) following both adsorption and absorption processes (Mader and Pankow, 2002) leading to their higher transfer to the respiratory system.

The main objectives of this study were to characterize PAHs, NPAHs and OPAHs in both gas and particulate (PM₁₀) phases during a whole year (2013) in a European city, in order to evaluate their occurrence in the atmosphere, their seasonal variability in concentrations and contribution to the total measured PACs. Their gas-particulate phase partitioning were also determined in relation to the seasonal and temperature variability. An estimation of the cancer risk induced by these compounds during the whole year and the contribution of the gas and particulate phases in this risk have also been evaluated.

2. Experimental

2.1 Sampling site

Measurements were carried out in Grenoble (France) at the urban station of “Les Frênes” (air quality network station of Air Rhône-Alpes, 45° 09' 41" N 5° 44' 07" E) depicting Grenoble background air pollution. Grenoble is a half million inhabitant Alpine valley city surrounded by mountains and strongly impacted by PM₁₀ pollution during winter (Figure S1). High PM₁₀ concentrations are particularly attributable to increasing of residential heating emissions, and the particular geomorphology of this Alpine city influenced during winter by thermal inversion layer, leading to the stagnation of pollutants and increasing the population exposure to harmful compounds. In France, PAHs are known to be mainly emitted by residential emissions (CITEPA, 2014), and previous studies leading with Grenoble air quality have demonstrated that biomass burning emission from residential heating represents one of the main emission source of PM during winter (Pissot et al., 2009 ; Favez et al., 2010 ; Piot et al., 2011 ; Favez et al., 2012). According to different source apportionment model, biomass burning contribution represented 37 to 68 % of the measured organic matter of PM_{2.5} during winter (Favez et al., 2010).

2.2 Sample collection

Both, particulate PM₁₀ (Tissuquartz Pallflex, Ø = 150 mm) and gaseous (polyurethane foams, PUF, Tisch Environmental, L = 75 mm) phases were sampled using a high volume sampler DA-80 (Digitel) during 24 h (samplings started at midnight, 30 m³ h⁻¹) every three days for one year from 01/02/2013 to 01/03/2014. Sampling were performed according to the EN 15549 and TS 16645 standards on PAH sampling procedures. Prior sampling, quartz fiber filters were pre-heated at 500 °C during 12 h while PUF were pre-cleaned prior to use (ASE 350, Dionex; one hexane cycle followed by two acetone cycles: 80 °C, 100 bars, heat time 5 min, static time 15 min) (Zielinska, 2008). After collection, samples were wrapped in aluminum foils, sealed in polyethylene

bags, send to the laboratory in a cooler to be stored at $< -10^{\circ}\text{C}$ until analysis. PM_{10} were measured using TEOM-FDMS (TEOM 1405F, Thermo) according to the EN 12341 standards on PM_{10} measurements.

2.3 Sample extraction and purification

Detailed chemicals used, purity and suppliers are described in the Supplementary Material (Table S1). PAH extractions were performed in accordance with the EN 15549 and TS 16645 standard on PAH measurements on aerosols.

PUF were extracted with acetone using pressurized liquid extraction (ASE 350, Thermo) (two cycles: 80°C , 100 bars, 5 min heat time, 15 min static time). As for PUF pre-cleaning, acetone was preferably used for the ASE extraction instead of dichloromethane (DCM) because DCM extraction may increase PUF degradation (Desert Research Institute SOP, 2008). Extracts were reduced under a gentle stream of nitrogen to a volume of 200 μL (Zymark, Turbovap II) and then adjusted to 2 mL with acetonitrile. Extracts were then divided in two parts for PAH analysis by UPLC/UV-Fluorescence and NPAH/OPAH analysis by GC/NICI/MS, respectively.

Filters were cut into punches of 47 mm diameters size for PAH and NPAH/OPAH analysis. A punch was used for PAH analyses extracted using ASE 200, Thermo (3 DCM cycles: 120°C , 140 bars, 6 min heat time, 6 min static time). Extracts were blown down under a gentle stream of nitrogen (Zymark, Turbovap II) and redissolved in acetonitrile for the UPLC/UV-Fluorescence analysis. The second punch filter was used for NPAH and OPAH analyses. Filters were extracted using QuEChERS-like procedure developed previously for particulate-bound PAH and PAH derivatives analyses (Albinet et al., 2013 ; Albinet et al., 2014). Briefly, punches were placed in centrifuge glass tubes and 7 mL of acetonitrile were added to perform the extraction using a Multi-tube Vortexer (DVX-2500 Multi Tube Vortexer, VWR) during 1.5 min. After extraction, samples were centrifuged for 5 min at 4500 rpm (Sigma 3-16 PK centrifuge), the supernatant extract was collected and reduced near to dryness under a gentle nitrogen stream. Reduced extracts were then dissolved in dichloromethane (100-200 μL).

A clean up step was applied for PUF and filters extracts dedicated to GC/NICI/MS analysis of NPAHs and OPAHs. The clean-up was performed on silica SPE cartridge (SiOH chromabond, Macherey Nagel, 3 mL, 500 mg) with a first elution of pentane (1 mL discarded) and then the collection of eluted extract with 9 mL of 65:35 (v/v) pentane-DCM. Purified extracts were then reduced near to dryness under a gentle stream of nitrogen and then reconstituted in 100 to 400 μL of ACN (depending on the potential concentration of targeted compounds in the extracts).

For PAH analysis, before each extraction a known amount of 6-methylchrysene was added to the samples (10 μL on filters and 20 μL on PUF of a solution of $1\text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) and used as standard extraction recovery control. For NPAHs and OPAHs a known amount of 2 deuterated OPAHs and 7 deuterated NPAHs were added to the samples before each extraction (PUF: 100 μL of a solution

of 1 ng μL^{-1} for NPAH and 5 ng μL^{-1} for OPAH ; filters: 5 μL of a solution of 1 ng μL^{-1} for NPAH and OPAH) and were used as surrogate to quantify OPAH and NPAH in the samples (Tables S3, S4). Before each analysis, 9-fluorenone-d8 and 1-nitropyrene-d9 were added to the extracts (5 μL of a solution of 1 ng μL^{-1} for particulate phase measurements and 15 to 30 μL of a solution of 1 ng μL^{-1} for gas measurements) as internal standard to quantify the surrogate recovery in the samples.

2.4 Sample analysis

2.4.1. *PAH analysis*

PAH analysis was performed in accordance to the EN 15549 and TS 16646 standards. 21 PAHs were analyzed and quantified by UPLC/UV-Fluorescence (Thermo Scientific, Dionex Ultimate 3000) using a C18 UPLC column (Zorbax Eclipse PAH, 2.1 mm x 150 mm x 1.8 μm) with an applied elution program as follows: 40/60 (v/v) ACN/H₂O for 0 to 0.9 min, followed by an increase gradient to reach 100/0 (v/v) ACN/H₂O at 21.0 min and then hold until 29.5. Details on UV-Fluorescence program detection are presented in Table S2. PAHs were quantified using external standard solution calibration ranging from 1 ng mL^{-1} to 500 ng mL^{-1} .

2.4.2. *NPAH and OPAH analysis*

32 NPAHs and 31 OPAHs were analyzed by GC/NICI/MS (Agilent 7890A GC coupled to 5975C MS) (Albinet et al., 2006 ; Albinet et al., 2014). Briefly, 1 μL of the extract was injected on a MMI injector working in the pulsed splitless mode (30 psi). Compounds were then transferred and separated by an Optima-5MS Accent column (30m x 250 μm x 0.25 μm) working in a gradient temperature as follows: 70 °C during 5.1 min then increased to 190 °C at 45 °C min^{-1} followed by an increase of 5 °C min^{-1} until reaching 320 °C and hold 5 min at an He flow set at 1.5 mL min^{-1} during all the analysis. Compounds were then transferred to the MS part with a transfer line heated at 320 °C. Ionization of the compounds was performed using chemical ionization with methane as the reactant gas (2.5 mL min^{-1}) in the ionization source set at 150 °C and then transferred to a quadrupole (150 °C) running on the selected ion monitoring mode (SIM). Quantification of OPAHs and NPAHs was performed by internal standard calibration using deuterated compounds presented in the SI (Tables S3 and S4).

2.5 Quality insurance

A study of the response factor variability for all calibration used for the analysis of these compounds was performed. Compounds displaying a calibration variability higher than 30 % were not quantified and included in this study. This was the case for: benzophenone, 2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride, anthrone in the gaseous phase and 1,2-naphthoquinone, 2,3-naphthalene

dicarboxylic anhydride, anthrone, biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde, 1,4-chrysenequinone in the particulate phase.

In order to evaluate the presence of eventual contaminations from the sample collection step to the sample analysis step, PUF and filter field blanks were collected during the year (n=9). Analytical blanks were also performed for each extraction batch to evaluate any contaminations from the analytical procedure. Overall, low contamination was detected for PAHs, OPAHs and NPAHs and represented for mostly all compounds less than 25 % of mean annual concentrations of individual compounds. Some compounds were excluded from the final quantification if their concentrations in blank samples were higher than 30 % of annual mean concentrations. This was the case for phthalic anhydride, 1,2-naphthalic anhydride, 1,5-dinitronaphthalene, biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde and benzanthrone for the gaseous phase and benzophenone, 2-nitrobiphenyl, 3-nitrobiphenyl, biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde and 2-nitrofluorene for the particulate phase. For other OPAH and NPAH concentrations were systematically corrected with field blank values.

INERIS participated to national and European inter-comparison exercise on PAH analysis and obtained results in good agreement with reference values (CIL HAP, 2015). PAH extraction efficiencies were evaluated as part of the standard procedures EN 15549 and TS 16645. OPAHs and NPAHs extraction efficiencies using QuEChERS extraction were previously evaluated and validated for PAHs, OPAHs and NPAHs measurements in ambient air (Albinet et al., 2013 ; Albinet et al., 2014). OPAHs and NPAHs extraction efficiencies control were also evaluated in this study on a SRM NIST material (urban dust, NIST SRM 1649b). Obtained results were in good agreement with NIST references and indicative concentration values and with the ones previously reported in the literature and notably using QuEChERS extraction procedure (Albinet et al., 2014 and references therein).

Uncertainty of measurements were evaluated using the GUM methodology (guide to the expression of uncertainty in measurement) (Macé et al., 2010 ; Ringuet et al., 2012b ; Albinet et al., 2013 ; Albinet et al., 2014). Enlarged uncertainties (k=2) were evaluated using the GUM methodology which take into account, uncertainties arising from sampling and those arising from all the analytical steps including a comparison with certified values from the NIST SRM 1649b (urban dust) (Formulas presented in the SI). PAH uncertainties calculated in this work were comprised between 12 % for coronene to 44 % for dibenz[a,h]anthracene. Uncertainties for OPAHs were comprised between 51 % for 9,10-anthraquinone and 247 % for benzanthrone and NPAH uncertainties ranged between 31 % for 2-nitrofluoranthene to 135 % for 6-nitrochrysene. The majority of OPAHs and NPAHs do not have certified, reference or information value in the NIST SRM 1649 b. The contribution of the uncertainty arising from this SRM comparison were neglected in a second calculation to provide an uncertainty for these compounds. Without these parameter contribution, uncertainties of measurements were lowered from a factor 6 for some compounds (6-nitrochrysene, benzanthrone) and fall in the range of 20 to 267 % for OPAHs and of 19 to 294 % for NPAHs (Table S6).

Finally, 21 PAHs, 27 OPAHs and 32 NPAHs were quantified and included in the discussion (Table S5).

3. Results and discussion

3.1 PAHs, OPAHs and NPAHs: annual concentrations and seasonal variability

Annual concentration of each PAHs, OPAHs and NPAHs are presented in the Table S5 and their individual data distribution are shown in the Figures S2, S3 and S4. The annual average total concentration (gas + particulate phases) for $\Sigma_{21}\text{PAH}$ were 23.1 ng m^{-3} (min: 0.6 ng m^{-3} and max: 136.5 ng m^{-3}) and the concentration of $\Sigma_{27}\text{OPAH}$ were in the same order of magnitude reaching annual mean concentration of 10.3 ng m^{-3} (min: 0.2 ng m^{-3} and max 181.6 ng m^{-3}). Annual mean concentration of $\Sigma_{32}\text{NPAH}$ were 50 to 100 less important than OPAH and PAH concentrations reaching an annual mean value of 224 pg m^{-3} . In this study PAHs represented the main contribution of the total polycyclic aromatic compounds (PACs) measured, representing 70% of the total mean concentration (G+P) of PACs. OPAHs represented 29 % of the total PAC concentrations while NPAHs only contributed to 1% of this total.

Annual evolution trend of PM_{10} , $\Sigma_{21}\text{PAH}$, $\Sigma_{32}\text{NPAH}$, $\Sigma_{27}\text{OPAH}$ concentrations during the whole year were mostly the same and are presented in the Figure 1. A strong seasonality was observed with highest concentrations of PACs measured during winter and autumn (from October to March, “cold” period) while lowest concentrations were observed during spring and summer (from April to September, “warm” period). On average, during the year, concentrations during the “cold” period compared to the “warm” period were seven times higher for PAHs, six times higher for OPAHs and 5 times higher for NPAHs. This annual variability was already observed in different studies which measured higher PAC concentrations during winter than in summer [e.g. Marino et al., 2000 (Greece) ; Schnelle-Kreis et al., 2005 (Deutschland) ; Bamford and Baker, 2003 (USA) ; Chung et al., 2006 (USA) ; Albinet et al., 2008a (France) ; Ringuet et al., 2012b ; Barrado et al., 2013a (Spain) ; Bandowe et al., 2014 (China) ; Lin et al., 2015 (China)]. Highest winter concentrations of PACs can be explained by their increasing emission from residential heating during winter. Atmospheric concentrations may be enhanced by meteorological conditions leading to the formation of thermic inversion layer notably due to the geomorphology of Grenoble. During the “warm” period, low PAC concentrations may be explained by decreasing of primary emissions, and highest photochemical reactivity leading to the photodegradation of PACs. Besides, during the “cold” period PM_{10} concentrations and PAC concentrations were well correlated (Pearson correlation of 0.50 for PAHs, 0.72 for OPAHs and 0.65 for NPAHs) while during the “warm” period this trend was not observed (Pearson correlation of 0.01 for PAHs, 0.25 for OPAHs and 0.11 for NPAHs). This correlation during the “cold” period may indicate that main sources of PM_{10} and PACs were mostly the same during this period but may also be explained by the stratification of the atmosphere leading to simultaneous variation of the concentration of these compounds.

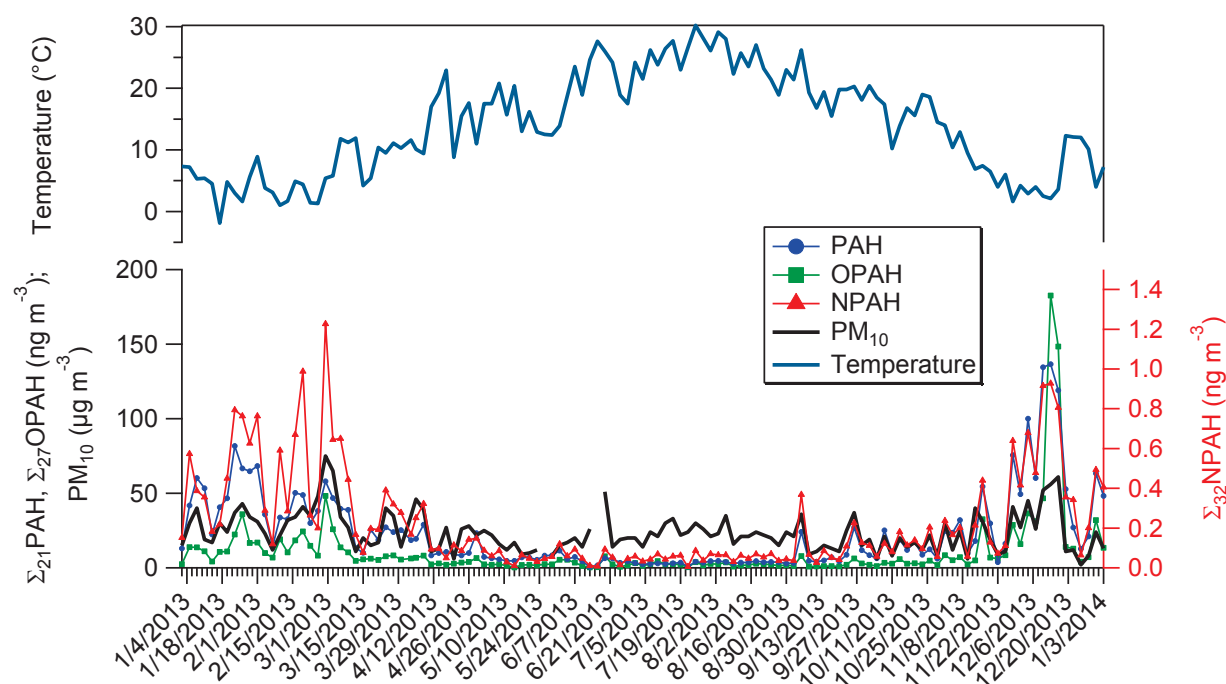


Figure 1: Annual trend concentrations (G+P) of Σ_{21} PAH, Σ_{32} NPAH, Σ_{27} OPAH and PM_{10} and temperature, in the urban background station of Grenoble-Les Frênes during 2013.

Level concentration of PAHs (G+P) were in the same order of magnitude than Albinet et al., 2007 measurements during summer in Marseille (France) (Σ_{15} PAH concentrations from 4 to 21 $ng\ m^{-3}$) (Table 1). During winter, Σ_{21} PAH concentrations were 2 times lower than for a roadside site in Birmingham where Σ_{17} PAH concentrations in both gas and particulate phases reached 88 $ng\ m^{-3}$ (Delgado-Saborit et al., 2013). Mean level concentrations measured in the particulate phase for Σ_{21} PAH were of 8.64 $ng\ m^{-3}$ during the “cold” period and 1.21 $ng\ m^{-3}$ during the “warm” period. These values were in good agreement with measurement of Σ_{10} PAHs in the particulate phase in Alpine valleys reaching 2.5 to 15 $ng\ m^{-3}$ during winter and concentrations lower than 2 $ng\ m^{-3}$ during summer (Albinet et al., 2008a). For both gas and particulate phases, Σ_{21} PAH concentrations were measured in the range 0.57 - 29.01 $ng\ m^{-3}$ during summer 3.77 – 136.48 $ng\ m^{-3}$ during winter. This value is higher than those reported by Marchand et al. (2004) measured for Σ_{10} PAH with summer values in the range of 0.7-1.3 $ng\ m^{-3}$ and 3.5- 47.6 $ng\ m^{-3}$ during winter.

OPAH mean concentrations (G+P) measured (2.8 $ng\ m^{-3}$ during summer and 17.8 $ng\ m^{-3}$ during winter) were in the same order of magnitude with OPAH concentrations reported in previous studies and more specifically coherent with Alpine valley measurements (Σ_8 OPAH (summer) = 4.2 $ng\ m^{-3}$; Σ_8 OPAH (winter) = 17.3 $ng\ m^{-3}$) (Albinet et al., 2008a) (Table1). Individual compounds concentrations were in agreement with other studies for mostly all the compounds unless for the 1-

pyrenecarboxaldehyde with lower concentration measured in Grenoble compared to other sites as in Santiago (Chili) (3.4 ng m^{-3}) (Del Rosario Sienra, 2006).

NPAH measurements (G+P) during the year were coherent with previous values reported in the literature and particularly with measurements performed in European or American urban areas (Bamford and Baker, 2003 ; Barrado et al., 2013a ; Albinet et al., 2007 ; Albinet et al., 2008a). Concentration were still low comparing to China (Wei et al., 2015a and b). However, for some compounds such as 1-methyl-4-nitronaphthalene (mean concentration 8.7 ng m^{-3} , G+P) and 1-methyl-6-nitronaphthalene (mean concentration 2.7 ng m^{-3} , G+P) measured concentrations were significantly lower compared to urban measurements reported for the urban area of Redland (USA) (125 pg m^{-3} for 1-M4NN and 225 pg m^{-3} for 1-M6NN) (Reisen and Arey, 2005).

Table 1: Comparison of mean concentrations (ng m⁻³) of PAHs, OPAHs and NPAHs measured in this study with those previously reported in the literature.

Region	Period	Sampling Phase	Type of site	Number of measured compounds	Mean concentration (ng m ⁻³)	References
PAHs						
Marseille (France)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	15	21.4	Albinet et al., 2007
			Suburban		4.4	
			Rural		16.0	
Birmingham (UK)	Winter	G+PM ₁₀	Traffic roadside	17	87.6	Delgado-Saborit et al., 2013
Barcelona (Spain)	A year	PM ₁₀	Urban	13	13.8	Barrado et al., 2013a
Beijing (China)	A year	PM _{2.5}	Urban	23	143	Lin et al., 2015
Grenoble (France)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	21	6.3	This work
	Winter				41.7	
	A year				24.5	
OPAHs						
Marseille (France)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	8	6.3	Albinet et al., 2007
			Suburban		4.2	
			Rural		1.3	
Alpine valleys (France)	Winter	G+PM ₁₀	Suburban	8	17.3	Albinet et al., 2008a
	Summer	G+PM ₁₀		8	4.6	
Birmingham (UK)	Winter	G+PM ₁₀	Traffic roadside	16	29.1	Delgado-Saborit et al., 2013
Athens (Greece)	Winter	PM _{2.5}	Urban	14	0.55	Andreou and Rapsomanikis, 2009
Boston (USA)	Summer	PM ₁₀	Urban/Roadside	19	10.7	Allen et al., 1997
Augsburg (Germany)	Summer	PM _{2.5}	Urban	6	0.41	Schnelle-Kreis et al., 2007
	Winter				7.4	
Douai (France)	Summer	PM ₁₀	Urban	9	0.38	Mirivel et al., 2010
	Winter				4.5	
Beijing (China)	A year	PM _{2.5}	Urban	5	55.9	Lin et al., 2015
Palaiseau (France)	Summer	PM ₁₀	Suburban	9	0.2	Ringuet et al., 2012b
Grenoble (France)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	27	2.8	This work
	Winter				17.8	
	A year				10.3	
NPAHs						
Marseille (France)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	16	0.71	Albinet et al., 2007
			Sub-urban		0.35	
			Rural		0.03	
Baltimore (USA)	Winter	G+PM ₁₀	Urban	26	0.31	Bamford and Baker, 2003
Fort Meade (USA)	Summer	G+PM ₁₀	Suburban		0.25	
Fort Meade (USA)	Winter	G+PM ₁₀	Urban		0.19	
Alpine valleys (France)	Summer	G+PM ₁₀	Suburban	16	0.06	Albinet et al., 2008a
	Winter	G+PM ₁₀			0.52	
Barcelona (Spain)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	5	0.12	Barrado et al., 2013a
	A year	PM ₁₀			0.12	
Mexico City (Mexico)	A year	PM _{2.5}	Urban	9	0.12	Amador-Munóz et al., 2011
Sao Paulo (Brazil)	Summer	PM ₁₀	Urban	16	0.28	De Castro Vasconcellos et al., 2008
Palaiseau (France)	Summer	PM ₁₀	Suburban	19	0.03	Ringuet et al., 2012b
Grenoble (France)	Summer	G+PM ₁₀	Urban	32	0.07	This work
	Winter				0.38	
	A year				0.22	

3.2 PAHs, OPAHs and NPAHs: individual compounds concentrations linked to seasonal variability

During the year, for both gas and particulate phases, phenanthrene (6.40 ng m^{-3} , G+P, annual mean concentration), 2-methylnaphthalene (7.00 ng m^{-3} , G+P), pyrene (1.50 ng m^{-3} , G+P) and fluoranthene (1.91 ng m^{-3} , G+P) represented 69 % of PAHs measured at Grenoble and also appeared to predominate during all seasons (Figure 2). These compounds have also been highlighted in previous studies for their high contribution to PAH concentrations such as phenanthrene, pyrene and fluoranthene (Tsapakakis and Stephanou, 2004 ; Possanzini et al., 2004 ; Morville et al., 2011) and 2-methylnaphthalene (Possanzini et al., 2004 ; Reisen and Arey, 2005). Interestingly, the contribution in both gaseous and particulate phases of 2-methylnaphthalene to the total PAHs decreased during summer, while contribution of pyrene, phenanthrene, fluoranthene and fluorene increased during summer. In the particulate phase only, benzo[b]fluoranthene (1.03 ng m^{-3}), benzo[a]pyrene (0.81 ng m^{-3}), indeno[1,2,3-cd]pyrene (0.89 ng m^{-3}), benzo[g,h,i]perylene (0.79 ng m^{-3}), chrysene (0.89 ng m^{-3}) and benzo[e]pyrene (0.72 ng m^{-3}) were predominant for mostly all seasons and represented 57 % of the measured PAHs in the particulate phase ($\Sigma_{21}\text{PAH}_{(P)}$). Retene contribution to $\Sigma_{21}\text{PAH}_{(P)}$ was higher during the “cold” period in comparison with the “warm” period linked with its emission through wood burning activities from residential heating (Ramdahl, 1983 ; Bari et al., 2010). For the other compounds low differences in their contribution to the $\Sigma_{21}\text{PAH}_{(P)}$ between the seasons were reported. The 16 EPA PAHs represented 65 % of measured PAHs during the year, 76 % during the “cold” period and 64 % during the “warm” period of all measured PAHs (G+P), which in this case represented a large fraction of measured PAHs. In this study, contribution of methylnaphthalenes to the total PAH concentrations (G+P) reached 30 % and their high contribution in the atmosphere have also been reported by Wei et al. (2015a).

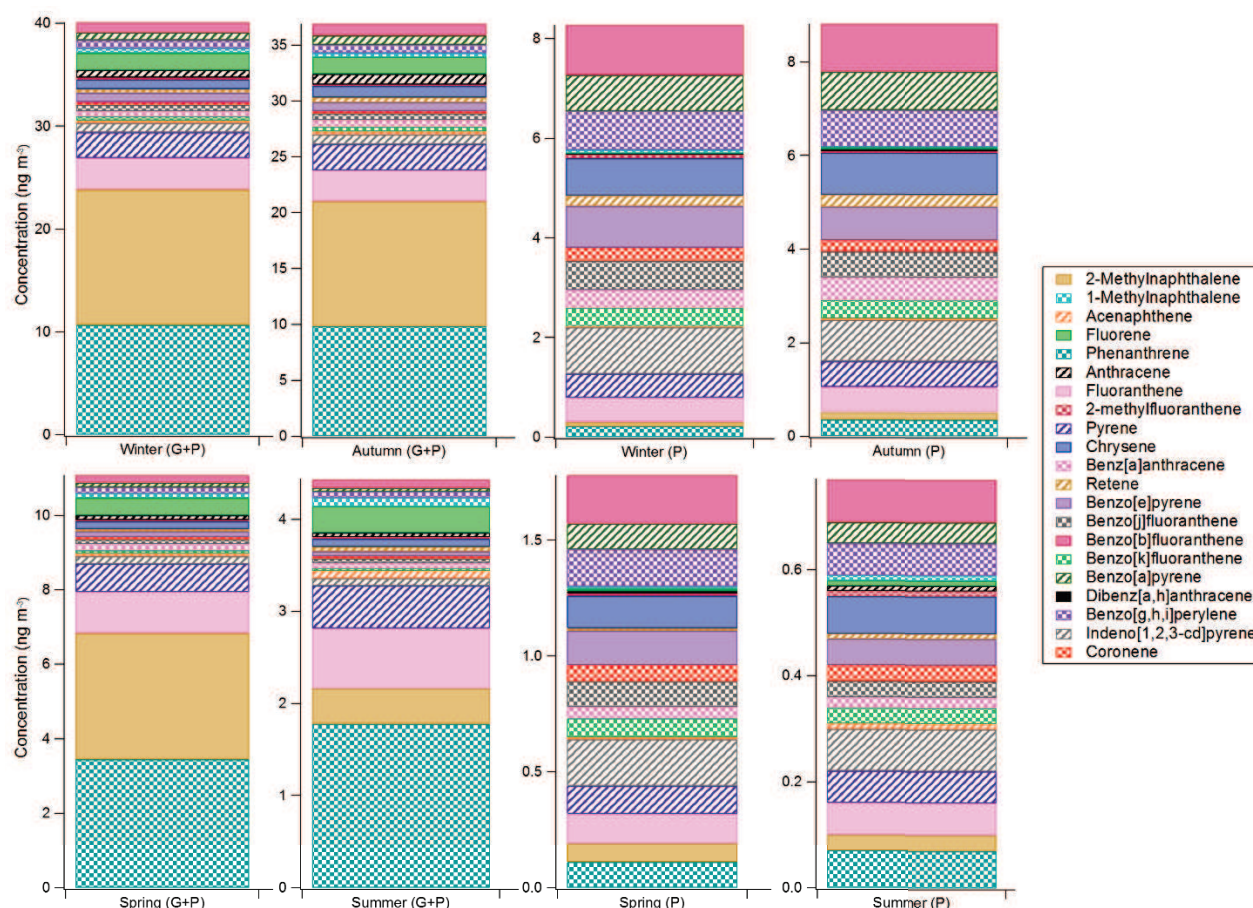


Figure 2: PAH concentrations (ng m^{-3}) for the four seasons, during 2013, in both gas and particulate phases (G+P) and only in the particulate phase (P).

For OPAHs, during the whole year, and in both gaseous and particulate phases, 9-fluorenone (1.5 ng m^{-3}), 1-naphthaldehyde (1.3 ng m^{-3}), phthalic anhydride (1.3 ng m^{-3}), 1,8-naphthalic anhydride (1.3 ng m^{-3}) and acenaphthenone (1.2 ng m^{-3}) were the most abundant measured OPAHs and represented 63 % of the total measured concentrations (G+P) (Figure 3). During winter, these compounds represented 65 % of the measured OPAHs while in summer they only contributed to 51 % of the total measured compounds. These compounds have also been highlighted in previous studies for their high contribution to OPAH concentrations such as 9-fluorenone (Albinet et al., 2007 ; Albinet et al., 2008a ; Allen et al., 1997 ; Wei et al., 2015a, b ; Bandowe et al., 2014), 1,8-naphthalic anhydride (Allen et al., 1997 ; Wei et al., 2015b ; Bandowe et al., 2014 ; Walgrave et al., 2015) and 1-naphthaldehyde (Wei et al., 2015a, b). 1-naphthaldehyde contributed mostly to the total OPAHs [$\Sigma_{27}\text{OPAH}_{(\text{G+P})}$] measurements during winter while 9-fluorenone and acenaphthenone had the same contribution to the $\Sigma_{27}\text{OPAH}_{(\text{G+P})}$ for all seasons (Figure 3). During spring and summer, higher contribution to $\Sigma_{27}\text{OPAH}_{(\text{G+P})}$ were reported for 1,2-naphthoquinone, phthalaldehyde, 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, 2-formyl-trans-cinnamaldehyde, biphenyl-2'2'-dicarboxaldehyde (only measured in the gas phase) compared to their contribution during winter and autumn (Figure 3). Their higher contribution during the “warm” period may

indicate a difference in their sources during this period. Considering only the particulate phase, 1,8-naphthalic anhydride (1.10 ng m^{-3}), phthalic anhydride (1.32 ng m^{-3}), benzanthrone (0.76 ng m^{-3}) and 1,2-naphthalic anhydride (0.55 ng m^{-3}) had a higher contribution to the total OPAH measured for all seasons, representing 74 % of the total measured OPAHs in the particulate phase. Interestingly, OPAHs contribution to the particulate phase were similar between winter and spring with highest contribution of 1,8-naphthalic anhydride and for autumn and summer with a higher contribution of phthalic anhydride, even if the concentration reached during spring and summer were lower than those measured during the “cold” period. This similarities may indicate similar origins or transformation pathways for these compounds in the particulate phase between winter and spring and summer and autumn. OPAHs are known to be emitted from primary emissions such as biomass burning (Fitzpatrick et al., 2007 ; Fine et al., 2004 ; Bruns et al., 2015), traffic emission (Rogge et al., 1993a ; Sidhu et al., 2005 ; Karavalakis et al., 2010) but they can also be secondary formed in the atmosphere through multiphasic reactions (Lee and Lane, 2010 ; Reisen and Arey, 2002 ; Zhou and Wenger, 2013 ; Bunce et al., 1997). Low data dispersion on their individual distribution was measured for the majority of the quantified compounds unless for 1,2-naphthoquinone, biphenyl-2-2'-dicarboxaldehyde, 9,10-phenanthrenequinone and 9,10-anthraquinone probably linked with the variabilities of the sources of these compounds (Figure S3). Interestingly, during a PM_{10} pollution event (daily PM_{10} concentration $> 50 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ for at least 3 consecutive days) in December (12/09/2013-12/19/2013) $\Sigma_{27}\text{OPAH}$ (10.3 ng m^{-3}) concentrations were higher than $\Sigma_{21}\text{PAH}$ concentrations indicating that even if PAC emissions were important, secondary formation of OPAHs were probably enhanced during this period.

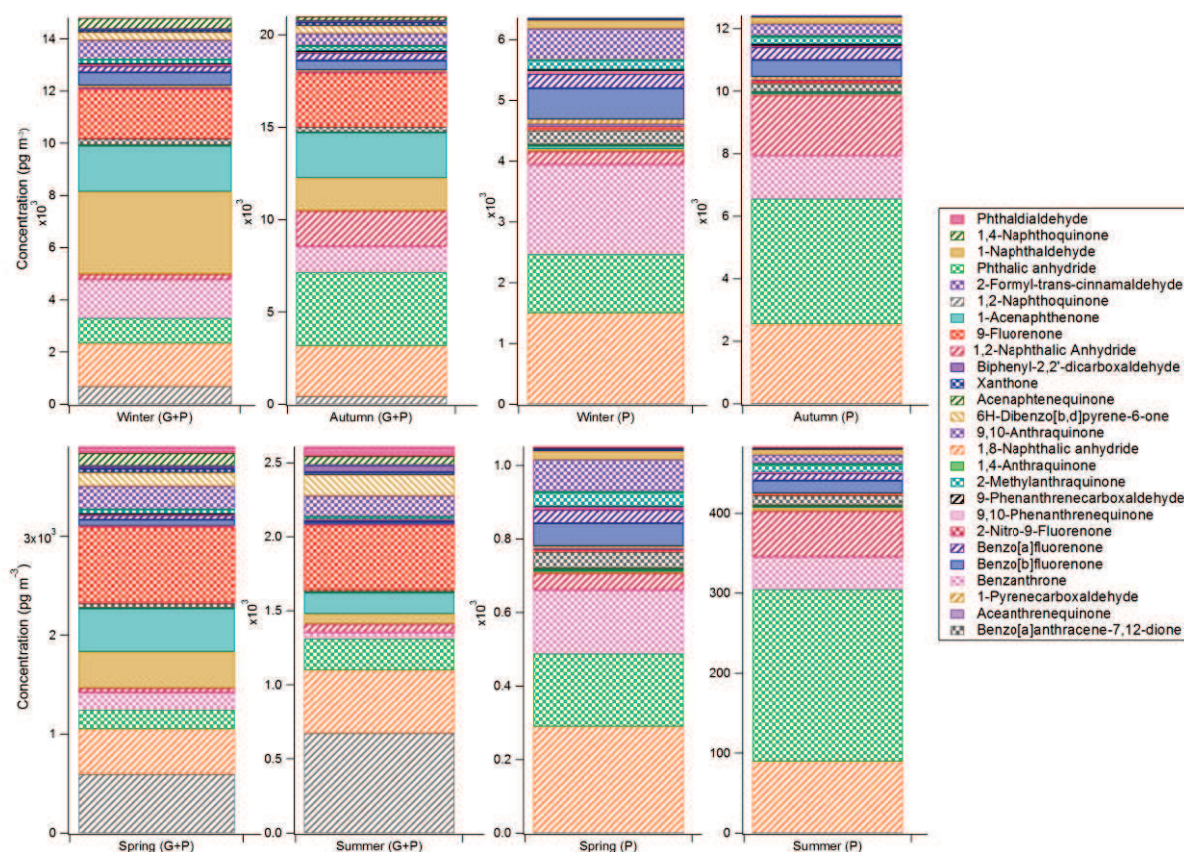


Figure 3: OPAH concentrations (pg m^{-3}) for the four seasons, during 2013, in both gas and particulate phases (G+P) and only in the particulate phase (P).

During the year, 9-nitroanthracene (59 pg m^{-3}), (2+3)-nitrofluoranthene (42 pg m^{-3}) and 1-nitronaphthalene (23 pg m^{-3}) represented 54 % of the total mean concentration of measured NPAHs in both gas and particulate phases (Figure 4). These compounds represented during winter 56 % of the total NPAHs measured and 47 % in summer. These results were consistent with others studies highlighting predominant concentrations of 1 and 2-nitronaphthalene (Wilson et al., 1995 ; Reisen and Arey, 2005 ; Albinet et al., 2007) and 2-nitrofluoranthene and 9-nitroanthracene (Feilberg et al., 2001 ; Bamford and Baker, 2003 ; Albinet et al., 2008a ; Wang et al., 2011 ; Zimmermann et al., 2012 ; Barrado et al., 2013b). For both gas and particulate phase measurements, contribution of 5-nitroacenaphthene, methylnitronaphthalenes (1-methyl-4-nitronaphthalene, 1-methyl-6-nitronaphthalene, 2-methyl-4-nitronaphthalene) and 3-nitrophenanthrene on the total NPAHs increased during summer and spring while 1-nitropyrene contribution decreased during the “warm” period. For the particulate phase only, (2+3)-nitrofluoranthene (42 pg m^{-3}), 9-nitroanthracene (39 pg m^{-3}) and 7-nitrobenz[a]anthracene (15 pg m^{-3}) mostly contributed to the total of NPAHs measured $[\Sigma_{32}\text{NPAH}_{(P)}]$ representing 72 % of $\Sigma_{32}\text{NPAH}_{(P)}$ (Figure 4). Contribution of 9-methyl-10-nitroanthracene to $\Sigma_{32}\text{NPAH}_{(P)}$ was higher during the “cold” period whereas 7-nitrobenz[a]anthracene contribution clearly increased during summer. Dispersion of the individual data distribution was higher for NPAHs compared to OPAHs

(Figure S4). This was particularly the case for 1-methyl-6-nitronaphthalene, 2-nitroanthracene, 2-nitrobenzo[e]pyrene, 2-nitronaphthalene, 7-nitrobenz[a]anthracene and 1-methyl-4-nitronaphthalene. As OPAHs, NPAHs are known to be emitted from different combustion sources (Zielinska et al., 2004 ; Karavalakis et al., 2011; Huang et al., 2013) but also to be products of secondary reactions in the atmosphere (Atkinson et al., 1990 ; Atkinson and Arey, 1994) and their large number of sources may probably explain the variability in their concentrations during the whole year.

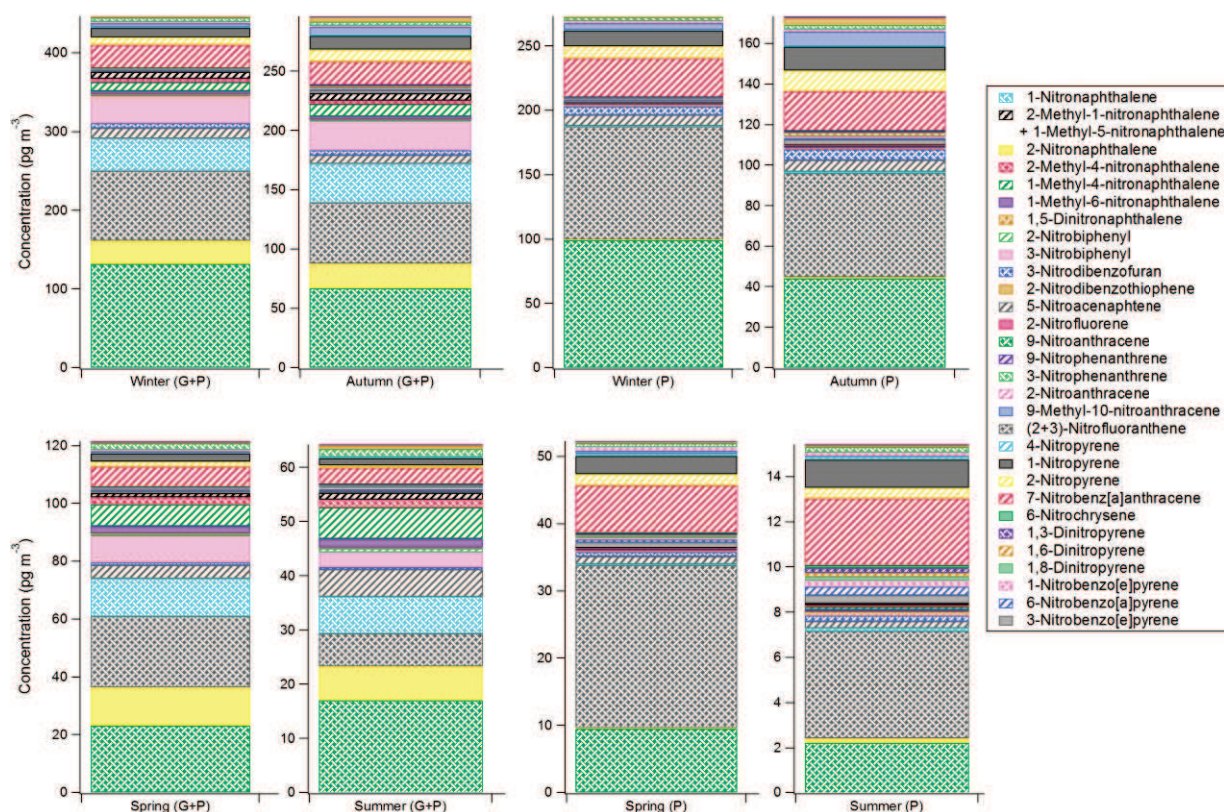


Figure 4: NPAH concentrations (pg m^{-3}) for the four seasons, during 2013, in both gas and particulate phases (G+P) and only in the particulate phase (P).

3.3. Gas-particle partitioning

Figure 5 presents the gas-particle partitioning of PAHs, OPAHs and NPAHs during the whole year (2013). Overall, gas-particle partitioning was dependent of the compounds molecular weight. For PAHs, compounds having a molecular weight below 202 g mol^{-1} were mostly measured in the gaseous phase ($> 80 \%$ from 1-methylnaphthalene to pyrene). PAHs having a molecular weight $> 252 \text{ g mol}^{-1}$ were mostly measured in the particulate phase ($> 95 \%$ from benzo[b]fluoranthene to coronene) with the exception of benzo[e]pyrene and benzo[j]fluoranthene. OPAHs having a molecular weight $< 180 \text{ g mol}^{-1}$ were mostly present in the gaseous phase ($> 90 \%$, from

phthalaldehyde to 9-fluorenone) while compounds with a molecular weight $> 208 \text{ g mol}^{-1}$ were mainly on the particulate phase ($> 80 \%$, from 1,4-anthraquinone to benz[a]anthracene-7,12-dione). 9-fluorenone (1.5 ng m^{-3} , G), 1-naphthaldehyde (1.4 ng m^{-3} , G) and acenaphthenone (1.2 ng m^{-3} , G) were the most abundant gas phase OPAHs representing 71 % of gaseous phase OPAHs. For NPAHs, compounds with a molecular weight $< 211 \text{ g mol}^{-1}$ were essentially present in the gas phase [$\approx 90 \%$, from 1-nitronaphthalene to 2-nitrofluorene with the exception of 5-nitroacenaphthene $\approx 50 \%$] and those having a molecular weight $> 225 \text{ g mol}^{-1}$ were mostly present in the particulate phase [$> 80 \%$ from 2-nitro-9-fluorenone to 3-nitrobenzo[e]pyrene]. Most abundant gas phase compounds were 1-nitronaphthalene (24 pg m^{-3} , G), 9 nitroanthracene (22 pg.m^{-3} , G), 2-nitronaphthalene (18 pg m^{-3} , G) and 3-nitrobiphenyl (18 pg m^{-3} , G) representing 72 % of NPAHs measured in the gas phase. Results obtained here are in good agreement with previous studies (Albinet et al., 2008a ; Delgado-Saborit et al., 2013 ; Alam et al., 2014 ; Huang et al., 2014 ; Walgraeve et al., 2015). Depending on the period the partition between the gas and particulate phases may change more specifically for semi-volatile compounds. In this study, this trend affected PAHs with mass ranged comprise between $202 \text{ and } 252 \text{ g mol}^{-1}$ and $182 \text{ and } 247 \text{ g mol}^{-1}$ for OPAHs and NPAHs, these compounds will be more present in the particulate phase during the “cold” period and more present in the gaseous phase during the “warm” period (Figure 5).

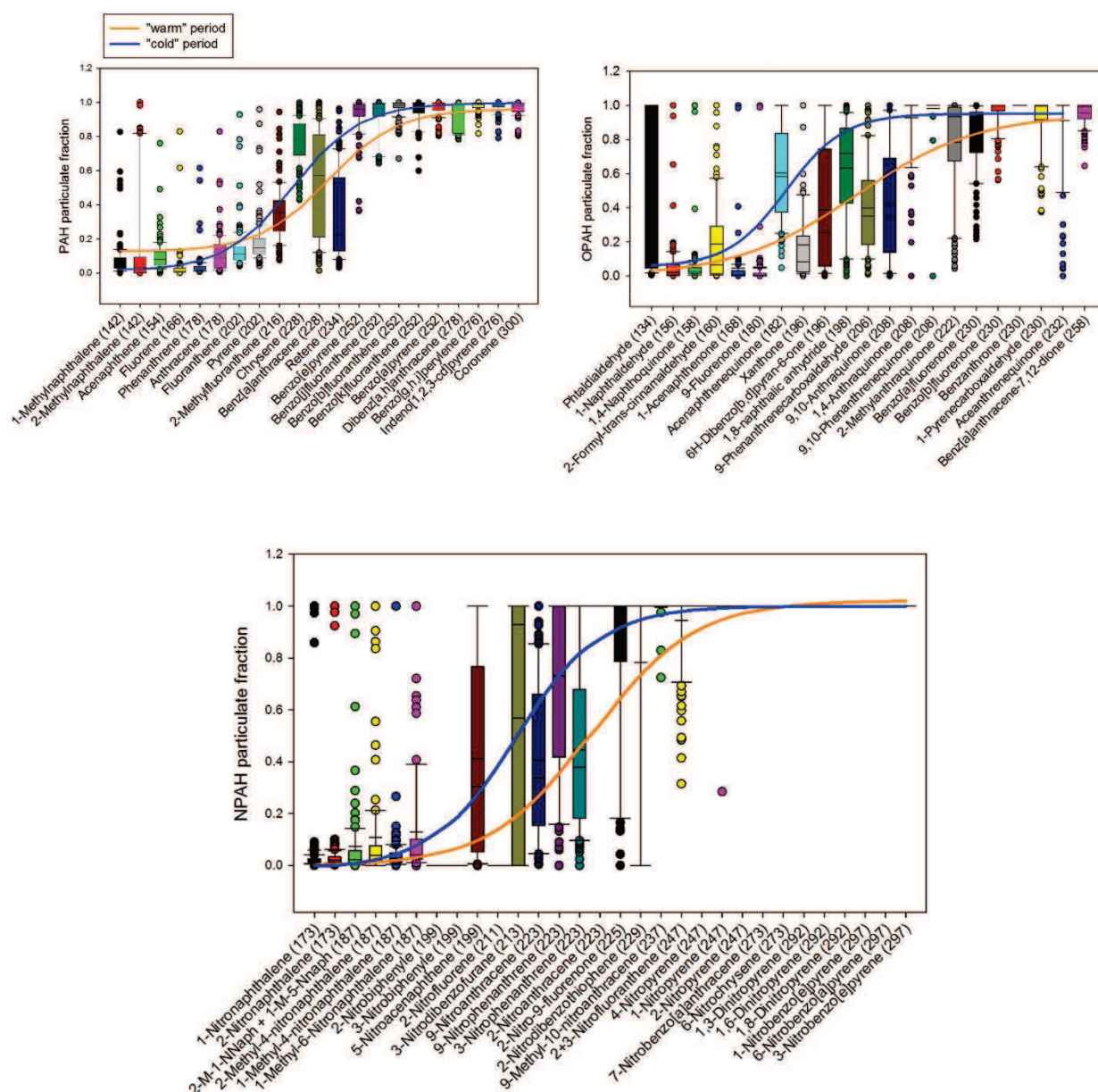


Figure 5: Gas-particle phase partitioning of PAHs, OPAHs and NPAHs classified according to their molecular weight and trend of their gas phase partitioning during “cold” and “warm” periods.

Gas-particle distribution coefficient K_p ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) was calculated for PAHs, OPAHs and NPAHs using the following formula (Eq. 1) proposed by Yamasaki et al. (1982):

$$\text{Eq. 1} \quad K_p = (C_p / \text{TSP}) / C_g$$

with TSP the concentration of total suspended particulate matter ($\mu\text{g m}^{-3}$), and C_p and C_g are respectively the compound concentrations in the particulate and in the gas phase.

Examples of $\text{Log}(K_p)$ in function of the external temperature is presented in Figure 6. A decrease of the $\text{Log}(K_p)$ with the external temperature was observed with good correlation for the three compounds ($r = 0.68, 0.53, 0.64$ for benzo[k]fluoranthene, 9-phenanthrenecarboxaldehyde and 9-nitroanthracene, respectively). These results indicated a main influence of the temperature

linked with seasonal changes on the gas-particulate phase partitioning of the compounds during the whole year.

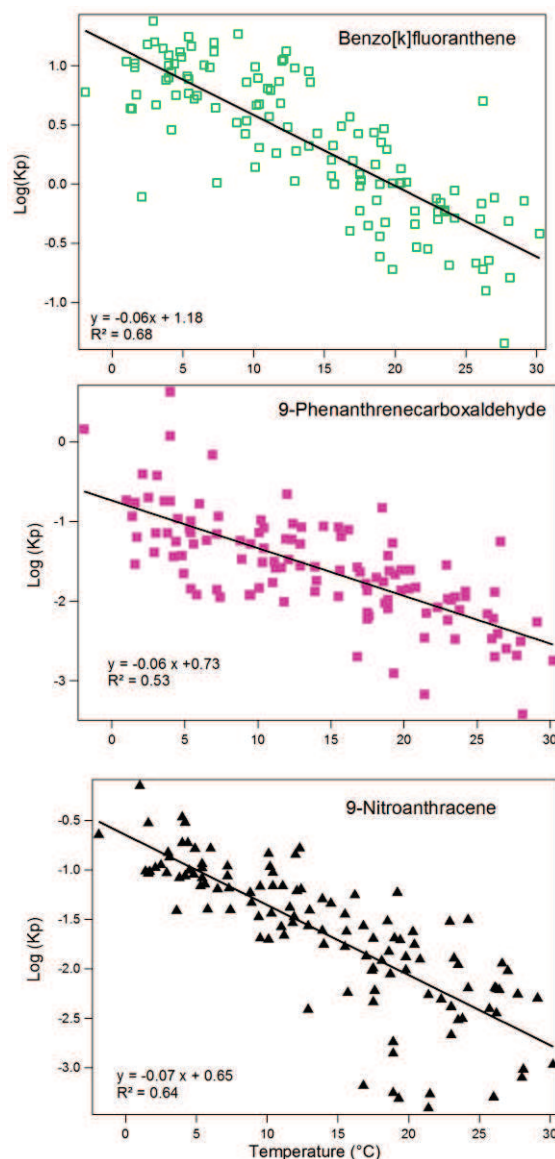


Figure 6: $\text{Log}(K_p)$ of benzo[k]fluoranthene, 9-phenanthrenecarboxaldehyde and 9-nitroanthracene during the whole sampling period ($n = 123$) related to the ambient air temperature.

3.4. Carcinogenic risk assessment

Carcinogenic risk assessment study was performed in order to evaluate the excess risk induced by the inhalation of the mix of PACs in the city of Grenoble. This calculation was done using Toxic Equivalent Factors (TEFs) calculated using benzo[a]pyrene (BaP) as the reference with a conventional value of 1 (OEHHA, 2011). TEF allowed us to determine an equivalent atmospheric concentration in BaP equivalent (ng m^{-3}) which takes into account the toxic aspect of

these compounds (only carcinogenic aspect). Equivalent toxic concentrations (C_{EQ}) were calculated using the following equation (Eq. 2):

$$\text{Eq. 2} \quad C_{EQ} = [\sum_i [PAH] (i) \times TEF(i) + \sum_i [OPAH] (i) \times TEF(i) + \sum_i [NPAH] (i) \times TEF(i)]$$

Excess individual risk due to the inhalation of the mixture of PACs was calculated using the following equation (Eq. 3):

$$\text{Eq. 3} \quad IER = C_{EQ} \times IUR(B[a]P) \times \frac{T_{expo}}{T_m}$$

with IER= Individual excess of risk by inhalation

IUR= Inhalation unit risk with B[a]P as a reference

$\frac{T_{expo}}{T_m}$ = ratio between the exposition time and the life expectancy (= 1, majoring simplification).

Number of TEF for PAHs are relatively well available (19 TEF used) but are still limited for NPAHs (10 TEF used) and OPAHs (only one TEF available). TEF used in this study are presented on Tables S2, S3 and S4.

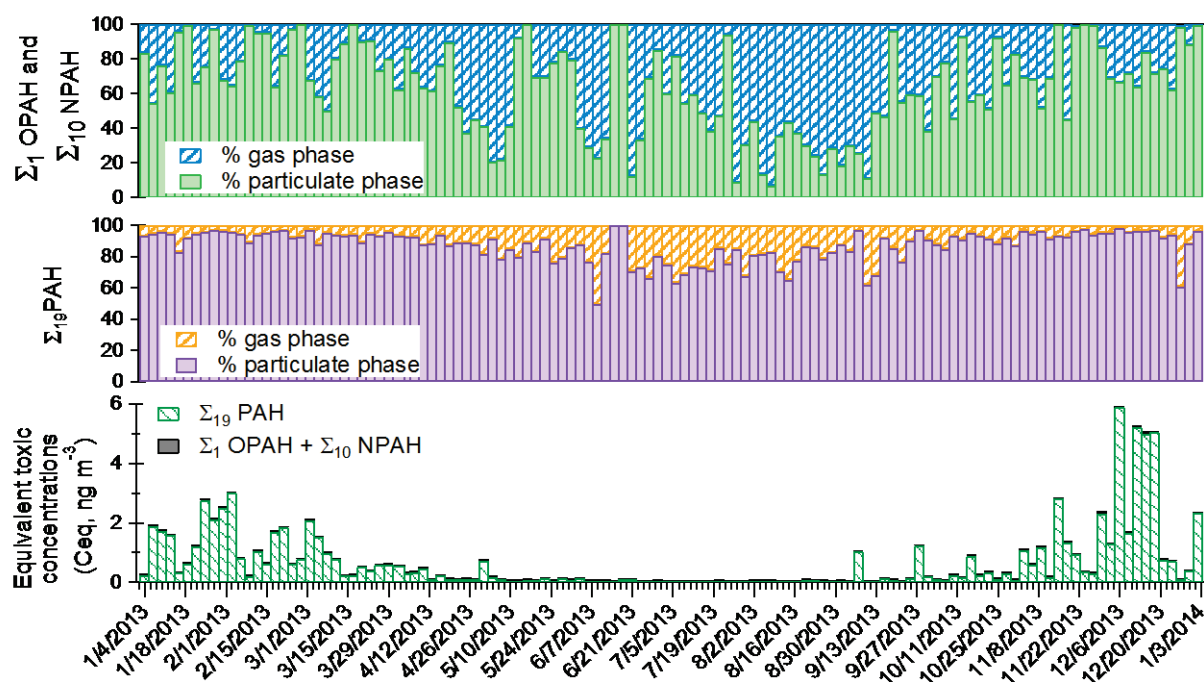


Figure 7: Equivalent toxic concentration (Ceq) calculated for the whole year (2013) with the contribution of Σ_{19} PAH, Σ_1 OPAH and Σ_{10} NPAHs and the related contribution of the toxic equivalent concentration for the gas and the particulate phases.

Figure 7 presents equivalent toxic concentrations for $\Sigma_{19}\text{PAH}$, $\Sigma_1\text{OPAH}$ and $\Sigma_{10}\text{NPAH}$ during the year 2013. The equivalent toxic concentration calculated was higher during the “cold” period when PAC concentrations were the highest. This mean equivalent toxic concentration was 8 times more important during the “cold” period (1.4 ng m^{-3}) compared to the “warm” period (0.16 ng m^{-3}). The highest equivalent concentration was reached during the PM_{10} December peak and reached 6.01 ng m^{-3} (12/09/2013-12/19/2013). During the year, the mean equivalent concentration is of 0.8 ng m^{-3} and the inhalation excess of risk is of $8.4 \cdot 10^{-7}$ while the B[a]P concentration is 0.4 ng m^{-3} . This value is consistent with a previous study in the Chamonix valley (Albinet et al., 2008a) while the equivalent toxic concentration was still lower than those calculated in China by Huang et al. (2013) (10 ng m^{-3}) and Bandowe et al. (2014) (17 ng m^{-3}) linked to lower PAC concentrations.

PAHs (19 compounds) contributed to the major part of the cancer risk assessment in Grenoble during the year. OPAHs (1 compound) and NPAHs (10 compounds) represented 4 % of the cancer risk during the whole year and their contribution can be as high as 24 % (in July) while the numbers of TEFs available is two times lower and the NPAHs concentrations are 50 to 100 times lower than PAHs. Interestingly, the major part of the cancer risk induced by PACs was due to compounds present in the particulate phase (76 %). For PAHs the particulate phase highly contribute to the cancer risk during all the year, representing 87 % of the total risk induced by PAHs. During July the gas phase contribution to this risk increase and reached 40 % of the total cancer risk induced by PAHs. For OPAHs and NPAHs, particulate phase also mainly contribute to the cancer risk representing 65 % contribution to this risk induced by OPAHs and NPAHs. Gaseous phase compounds may also highly contribute to the cancer risk, and this was the case during spring and summer with gas phase compounds contribution to the cancer risk of 90 % of the total risk induced by OPAHs and NPAHs.

4. Conclusion

A year measurement of PAHs, OPAHs and NPAHs was performed in an urban area both in the gas and particulate phases. During this whole year study, a strong seasonal variability has been observed with higher PAC concentrations measured during winter and autumn (“cold” period) and reduced concentrations during spring and summer (“warm” period). This trend was explained by higher emissions during winter but also by the geomorphology of Grenoble, strongly affected by the formation of thermic inversion layers leading to the stagnation of pollutants in the city. Concentration of OPAHs during this period was in the same order of magnitude than PAH concentrations. Interestingly, at the end of the year, concentration of OPAHs were higher than PAHs, highlighting the importance of measuring these known toxic compounds in the atmosphere. However, NPAHs were found to be 50 to 100 less important in the atmosphere. Cancer risk assessment showed a high contribution of $\Sigma_{19}\text{PAHs}$ to the total cancer equivalent concentrations. $\Sigma_{10}\text{NPAHs}$ and $\Sigma_1\text{OPAH}$ represented only 4 % of the cancer risk during the whole year. However

this value is underestimated because of only few toxic equivalent factors are available in the literature for OPAHs and NPAHs and these factors do not take into account their mutagenic risk. Compounds linked to the particulate phase contributed to 76 % of the cancer risk estimation during the whole year and higher presence of these compounds during winter, particularly in the particulate phase lead to increase their harmful effect on human health.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the French Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy (MEDDE) and the French Ministry of Research for their financial support. . This work was done as part of the LCSQA activities (French Central Laboratory for Air Quality Monitoring). Authors thank Air Rhône-Alpes for PAC samplings and air quality data, Nadine Guillaumet and Noémie Nuttens for PAH analysis and Nathalie Bocquet and Robin Aujay for sample preparation.

REFERENCES

- Alam M.S., Delgado-Saborit J.M., Stark C. and Harrison R.M., Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 2467-2477.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on a natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionization, *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1121, p. 106-113.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, *Science of The Total Environment*, 2007, vol. 384, p. 280 - 292.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. and Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning, *Atmospheric Environment*, 2008a, vol. 42, p. 43-54.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. and Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: Particle size distribution, *Atmospheric Environment*, 2008b, vol. 42, p. 55- 64.
- Albinet A., Tomaz S. and Lestremau F., A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, *Science of the Total Environment*, 2013, vol. 450-451, p. 31-38.
- Albinet A., Nalin F., Tomaz S., Beaumont J. and Lestremau F., A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, vol. 406, p. 3131-3148.
- Allen J.O., Dookeran N.M., Taghizadeh K., Lafleur A.L., Smith K.A. and Sarofim A.F., Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2064-2070.

Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Miranda J. and Vera-Avila L.E., Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns behavior and sources, *Science of the Total Environment*, 2011, vol. 409, p. 1453-1465.

Andreou G. and Rapsomanikis S., Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmospheres of Athens, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 172, p. 363-373.

Atkinson R., Arey J., Zielinska B. and Aschmann S.M., Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1990, vol. 22, p. 999-1014.

Atkinson R. and Arey J., Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environmental Health and Perspectives*, 1994, vol. 102, p. 117-126.

Atkinson R. and Arey J., Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ Radicals, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, vol. 27, p. 15-40.

Bamford H.A. and Baker J.E., Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 2077-2091.

Bandowe B.A.M., Meusel H., Huang R., Ho K., Cao J., Hoffmann T. and Wilcke W., PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment, *Science of The Total Environment*, 2014, vol. 473-474, p. 77-87.

Barrado A.I., García S., Castrillejo Y. and Barrado E., Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM₁₀-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors, *Atmospheric Environment*, 2013a, vol. 67, p. 385-393.

Barrado A.I., García S., Sevillano M.L., Rodríguez J.A. and Barrado E., Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations, *Chemosphere*, 2013b, vol. 93, p. 1678-1684, 2013.

Brook R.D., Bard R.L., Burnett R.T., Shin H.H., Vette A., Croghan C., Philips M., Rodes C., Thornburg J. and Williams R., Differences in blood pressure and vascular responses associated with ambient fine particulate matter exposures measured at the personal versus community level, *Occupational and Environmental Medicine*, 2011, vol. 68, p. 224-230.

Bruns E.A., Krapf M., Orasche J., Huang Y., Zimmermann R., Drinovec L., Mocnik G., El-Haddad I., Slowik J.G., Dommen J., Baltensperger U. and Prévôt A.S.H., Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol.15, p. 2825-2841.

Bunce N.J., Liu L. and Zhu J., Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2252-2259.

Chen Y., Zhi G., Feng Y., Tian C., Bi X., Li J. and Zhang G., Increase in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions due to briquetting: A challenge to the coal briquetting policy, *Environmental Pollution*, 2015, vol. 204, p. 58-63.

Chung M.Y., Lazaro R.A., Lim D., Jackson J., Lyon J., Rendulic D. and Hasson A.S., Aerosol-borne quinones and reactive oxygen species generation by particulate matter extracts, *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, p. 4880-4886.

CIL HAP, European interlaboratory comparison for the analysis of PAH in ambient air, 2015, <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/cil-hap-2015-rapport-provisoire>

CITEPA, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Séries sectorielles et analyses étendues. CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2014, http://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/secten_avril2014_sec.pdf. (French language).

De Castro Vasconcellos P., Sanchez-Ccoyllo O., Balducci C., Mabilia R. and Cecinato A., Occurrence and concentration levels of nitro-PAH in the air of three brazilian cities experiencing different emission impacts, *Water Air Sol Pollution*, 2008, vol. 190, p. 87-94.

Delfino R.J., Staimer N., Tjoa T., Arhami M., Polidori A., Gillen D.L., Kleinman M.T., Schauer J.J. and Sioutas C., Association of biomarkers of systemic inflammation with organic components and source tracers in quasi-ultrafine particles, *Environmental Health Perspectives*, 2010, vol. 118, p. 756-762.

Delgado-Saborit J.M., Alam M.S., Godri Pollitt K.J., Stark C. and Harrison R.M., Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 77, p. 974-982.

Del Rosario Sienra M., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter, *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, p. 2374-2384.

Desert Research Institute SOP, Analysis of semi-volatile organic compounds by GC-MS, 2008.
Di Filippo P., Riccardi C., Pomata D. and Buiarelli F., Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl-derivatives associated with a size-segregated urban aerosol, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2742-2749.

Di Filippo P., Pomata D., Riccardi C., Buiarelli F. and Gallo V., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated urban aerosol, *Journal of aerosol Science*, 2015, vol. 87, p. 126-134.

Durant J.L., Busby Jr.W.F., Lafleur A.L., Penman B.W. and Crespi C.L., Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, *Mutation Research - Genetic Toxicology*, 1996, vol. 371, p. 123-157.

European Committee for Standardization (CEN), EN 15549:2008 - Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in air, CEN, Brussels (Belgium), 2008.

European Committee for Standardization (CEN), TS-16645: 2014- Ambient air – Method for the measurement of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene et benzo[ghi]perylene, CEN, Brussels (Belgium), 2014.

European Committee for Standardization (CEN), EN-12341: 2014- Ambient air – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM₁₀ or PM_{2.5} mass concentration of suspended particulate matter, CEN, Brussels (Belgium), 2014.

European Official Journal, Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005): L23:3–16.

Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C. and D'Anna B., Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 5295-5314.

Favez O., Petit J.-E., Bessagnet B., Meleux F., Chiappini L., Lemeur S., Labartette C., Chappaz C., Guernion P.-Y., Saison J.-Y., Chrétien C., Pallares C., Verlhac S., Aujay R., Malherbe L., Beauchamp M., Piot C., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Sciare J., Rouïl L. and Leoz-Gaziandia E., Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux au PM₁₀ en France, *Pollution Atmosphérique*, 2012, Spec. Iss, p. 164-182.

Feilberg A., Poulsen M.W.B., Nielsen T. and Skov H., Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark, *Atmospheric Environment*, 2001, vol. 35, n° 2, p. 353-366.

Fine P.M., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environmental Engineering Science*, 2004, vol. 21, p. 705-721.

Fitzpatrick E.M., Ross A.B., Bates J., Andrews G., Jones J.M., Phylaktou H., Pourkashanian M. and Williams A., Emission of oxygenated species from the combustion of pine wood and its relation to soot formation, *Process Safety and Environmental Protection*, 2007, vol. 85, p. 430-440.

Fuzzi S., Baltensperger U., Carslaw K., Decesari S., Denier van der Gon H., Facchini M.C., Fowler D., Koren I., Langford B., Lohmann U., Nemitz E., Pandis S., Riipinen I., Rudich Y., Schaap M., Slowik J.G., Spracklen D.V., Vignati E., Wild M., Williams M. and Gilardoni S., Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, p. 8217-8299.

Huang W., Huang B., Bi X., Lin Q., Liu M., Ren Z., Zhang G., Wang X., Sheng G. and Fu J., Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs, from residential honeycomb coal briquette combustion, *Energy and Fuels*, 2013, vol. 28, p. 636-642.

Huang B., Liu M., Bi X., Chaemfa C., Ren Z., Wang X., Sheng G. and Fu J., Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China, *Atmospheric Pollution Research*, 2014, vol. 5, p. 210-218.

IARC, Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related exposures, 2010, vol. 92.

IARC, Some chemical present in industrial and consumer products, food and drinking-water, 2012, vol. 101.

IARC, Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, 2013, vol. 105.

Jariyasopit N., McIntosh M., Zimmermann K., Arey J., Atkinson R., Cheong P.H.-Y., Carter R.G., Yu T.-W., Dashwood R.H. and Massey Simonich S.L., Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO₂, NO₃/N₂O₅, and OH radicals: Prediction, laboratory studies, and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014a, vol. 48, p. 412-419.

Jariyasopit N., Zimmermann K., Schrlau J., Arey J., Atkinson R., Yu T.-W., Dashwood R.H., Tao S. and Massey Simonich S.L., Heterogeneous reactions of particulate matter-bound PAHs and NPAHs with NO₃/N₂O₅, OH radicals, and O₃ under simulated long-range atmospheric transport conditions: reactivity and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014b, vol. 48, p. 10155-10164.

Karavalakis G., Deves G., Fontaras G., Stournas S., Samaras Z. and Bakeas E., The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles, *Fuel*, 2010, vol. 89, p. 3876-3883.

Karavalakis G., Boutsika V., Stournas S. and Bakeas E., Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions, *Science of the Total Environment*, 2011, vol. 409, p. 738-747.

Keyte I.J., Harrison R.M. and Lammel G., Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, p. 9333-9391.

Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E. and Brown R.J.C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International*, 2013, vol. 60, p. 71-80.

Lee J. and Lane D.A., Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2469-2477.

Lin Y., Ma Y., Qiu X., Li R., Fang Y., Wang J., Zhu Y and Hu d., Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, vol. 120, p. 7219-7228.

Macé T., Lalere B., Labarraque G., Ravantos C., Leoz-Garziandia E., Alleman L. and Mathé F., Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM₁₀ (3/5), 2010, (French language), LCSQA / INERIS / LNE / EMD. http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incirtitude_partie3_lne_nov2010_v2.pdf

Mader B.T. and Pankow J.F., Study of the effects of particle-phase carbon on the gas/particle partitioning of semi volatile organic compounds in the atmosphere using controlled field experiments, *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, p. 5218-5228.

Marchand N., Besombes J.L., Chevron N., Masclet P., Aymoz G. and Jaffrezo J.L., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys : sources and temporal patterns, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, vol. 4, p. 1167-1181.

Marino F., Cecinato A. and Siskos P.A., Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens, *Chemosphere*, 2000, vol. 40, p. 533-537.

Mirivel G. and Riffault V., Simultaneous determination by ultra-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated and oxygenated PAHs found in air and soot particles, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, vol. 397, p. 243-256.

Morville S. Delhomme O. and Millet M., Seasonal and diurnal variations of atmospheric PAH concentrations between rural, suburban and urban areas, *Atmospheric Pollution Research*, 2011, vol. 2, p. 366-373.

Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. and Holsen T.M., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *The Science of the Total Environment*, 1999, vol. 227, p. 57-67.

OEHAA, Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values, Appendix B, 2011, http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/tsd052909.html

Pedersen D.U., Durant J.L., Taghizadeh K., Hemond H.F., Lafleur A.L. and Cass G.R., Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 9547-9560.

Piot C., Jaffrezo J.-L., Cozic J., El Haddad I., Marchand N., Personnaz M.-B. and Besombes J.-L., Caractérisation chimique des aérosols en région Rhône-Alpes : étude de l'influence des différentes sources d'émissions par un approche multitraceurs, *Pollution Atmosphérique*, 2011, vol. 211, p. 313-318.

Pissot N., Besombes J.-L., Leoz-Garziandia E. and Jaffrezo J.-L., Impact de la combustion du bois sur la qualité de l'air ambiant de quatre villes de France : évaluation de l'approche par traceurs organiques, *Pollution atmosphérique*, 2003, vol. 203, p. 325-333.

Pope C.A., Burnett R.T., Thurston G.D., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D. and Godleski J.J., Cardiovascular mortality and long term exposure to particulate air pollution, *Circulation*, 2004, vol. 109, p. 71-77.

Pope C.A. and Dockery D.W., Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *Journal of Air and Waste Management*, 2006, vol. 56, p. 709-742.

Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K. and Thurston G.D., Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *Journal of the American Medical Association*, 2012, vol. 287, p. 1132-1141.

Possanzini M., Di Palo V., Gigliucci P., Sciano M.C.T and Cecinato A., Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method, *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, p. 1727-1734.

Ravindra K., Sokhi R. and Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 2895-2921.

Reisen F. and Arey J., Reactions of hydroxy radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene, *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, p. 4302-4311.

Reisen F. and Arey J., Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 64-73.

Ringuet J., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. and Albinet A., Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012a, vol. 12, p. 8877-8887.

Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France), *Science of The Total Environment*, 2012b, vol. 437, p. 297-305.

Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environmental Science and Technology*, 1993a, vol. 27, p. 636-651.

Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. and Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances, *Environmental Science and Technology*, 1993b, vol. 27, p. 2736-2744.

Rosenkranz H.S. and Mermelstein R., The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis Reviews*, 1985, vol. 3, p. 221-272.

Rückerl R., Schneider A., Breitner S., Cyrys J. and Peters A., Health effects of particulate air pollution: a review of epidemiological evidence, *Inhalation Toxicology*, 2011, vol. 23, p. 555-592.

Schnelle-Kreis J., Sklorz M., Peters A., Cyrys J. and Zimmermann R., Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 7702-7714.

Schnelle-Kreis J., Sklorz M., Orasche J., Stölzel M., Peters A. and Zimmermann R., Semi volatile organic compounds in ambient PM_{2.5}. Seasonal trends and daily resolved source contributions, *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, p. 3821-3828.

Sidhu S., Gullett B., Striebich R., Klosterman J., Contreras J. and DeVito M., Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 801-811.

Tsapakis M. and Stephanou E.G., Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, *Environmental Pollution*, 2005, vol. 133, p. 147-156.

US EPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Gulf Coastline, 2011 <http://www.epa.gov/bpspill/pahs.html>

Walgraeve C., Chantara S., Sopajaree K., De Wispelaere P., Demeestere K and Van Langenhove H., Quantification of PAHs and oxy-PAHs on airborne particulate matter in Chiang Mai, Thailand, using gas chromatography high resolution mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 107, p. 262-272.

Wang W., Jariyasopit N., Schrlau J., Jia Y., Tao S., Yu T.-W., Dashwood R.H., Zhang W., Wang X. and Simonich S.L.M., Concentration and Photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and Toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 6887-6895.

Wei C., Han Y., Bandowe B.A.M., Cao J., Huang R.-J., Ni H., Tian J. and Wilcke W., Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China, *Science of the Total Environment*, 2015a, vol. 505, p. 814-822.

Wei C., Bandowe B.A.M., Han Y., Cao J., Zhan C. and Wilcke W., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China, *Chemosphere*, 2015b, vol. 134, p. 512-520.

WHO: Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP-Project, World Health Organization, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 2013.

WHO Regional Office for Europe, OECD. Economic cost of the health impact of air pollution in Europe: Clean air, health and wealth. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2015.

Wilson N.K., McCurdy T.R. and Chuang J.C., Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Atmospheric Environment*, 1995, vol. 29, p. 2575-2584.

Yamasaki H., Kuwata K. and Miyamoto H., Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 1982, vol. 16, p. 189-194.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 72, p. 97-104.

Zielinska B., Arey J., Atkinson R. and Winer A.M., The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California, *Atmospheric Environment*, 1989, vol. 23, n° 1, p. 223-229.

Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J.D., Withney K. and Lawson D.R., Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2004, vol. 54, p. 1138-1150.

Zielinska B., Analysis of Semi-volatile Organic Compound by GC/MS, DRI Standard Operating Procedure, Desert Research Institute, Reno (NV), 2008, <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/DRISOPSVOC92408.pdf>

Zimmermann K., Atkinson R., Arey J., Kojima Y. and Inazu K., Isomer distributions of molecular weight 247 and 273 nitro-PAHs in ambient samples, NIST diesel SRM, and from radical-initiated chamber reactions, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 55, p. 431-439.

Supplementary Material

One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs at an urban site of Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning and cancer risk estimation

Sophie Tomaz^{a,b,c}, Emilie Perraudin^{a,b}, Eric Villenave^{a,b} and Alexandre Albinet^{c}*

^aUniversité de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^bCNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^cInstitut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

* Corresponding Author: Email – alexandre.albinet@ineris.fr; Phone – +33 3 4455 6485

Table S1: List of the chemical, solvent and gas used and their characteristics.

Compounds	Supplier	Purity
PAHs		
1-Methylnaphthalene	Dr. Ehrenstorfer	98.3 %
2-Methylnaphthalene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Acenaphthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Fluorene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Phenanthrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Anthracene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
2-Methylfluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	96.5 %
Pyrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benz[a]anthracene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Chrysene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Retene	BCP instruments	99.5 %
Benzo[e]pyrene	Dr. Ehrenstorfer	98.7 %
Benzo[j]fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	98.0 %
Benzo[b]fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benzo[k]fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benzo[a]pyrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Dibenz[a,h]anthracene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benzo[g,h,i]perylene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Coronene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
6-methylchrysene	Supelco	99 %
OPAHs		
1,2-Naphthalic anhydride	ABCR	98 %
1,2-Naphthoquinone	Sigma-Aldrich	97 %
1,4-Anthraquinone	Chiron	97.8 %
1,4-Chrysenequinone	Chiron	99 %
1,4-Naphthoquinone	Sigma-Aldrich	97 %
1,8-Naphthalic anhydride	Sigma-Aldrich	98 %
1-Acenaphthenone	ABCR	98 %
1-Naphthaldehyde	Sigma-Aldrich	95 %
1-Pyrene carboxaldehyde	Sigma-Aldrich	99 %
2,3-Naphthalene dicarboxylic anhydride	ABCR	95 %
2-Formyl-trans-cinnamaldehyde	Santai Labs	99 %
2-Methylanthraquinone	Sigma-Aldrich	> 95 %
2-Nitro-9-Fluorenone	Sigma-Aldrich	99 %
Biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde	ABCR	97 %
6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-one	Syntheval	97 %
9,10-Anthraquinone	Acros Organics	98 %
9,10-Phenanthrenequinone	Sigma-Aldrich	> 99 %
9-Fluorenone	Acros Organics	> 99 %
9-Phenanthrene carboxaldehyde	Sigma-Aldrich	97 %
Aceanthrenequinone	Sigma-Aldrich	96 %
Acenaphthenequinone	Sigma-Aldrich	> 90 %
Anthrone	Acros Organics	98 %
Benz[a]anthracene-7,12-dione	Acros Organics	99 %
Benzanthrone	Acros Organics	99 %
Benzo[a]fluorenone	Chiron	99.9 %
Benzo[b]fluorenone	Chiron	99.8 %
Benzophenone	Sigma-Aldrich	99 %
Biphenyl-2-2'-dicarboxaldehyde	ABCR	97 %
Phthaldialdehyde	Sigma-Aldrich	> 99 %
Phthalic anhydride	Sigma-Aldrich	> 99 %
Xanthone	Sigma-Aldrich	97 %

Table S1 (continued)

Compounds	Supplier	Purity
NPAHs		
1,3-Dinitropyrene	Chiron	95.6 %
1,5-Dinitronaphthalene	Chiron	99.7 %
1,6-Dinitropyrene	Chiron	96.3 %
1,8-Dinitropyrene	Chiron	99.9 %
1-Methyl-4-nitronaphthalene	Chiron	> 99 %
1-Methyl-5-nitronaphthalene	Chiron	> 99.5 %
1-Methyl-6-nitronaphthalene	Chiron	> 99 %
1-Nitrobenzo[e]pyrene	Chiron	99.6 %
1-Nitronaphthalene	Chiron	99.9 %
1-Nitropyrene	Chiron	99 %
2-Methyl-1-nitronaphthalene	Chiron	> 99.5 %
2-Methyl-4-nitronaphthalene	Chiron	> 99 %
2-Nitroanthracene	Chiron	99.8 %
2-Nitrobiphenyl	Chiron	> 99 %
2-Nitrodibenzothiophene	Sigma-Aldrich	99 %
2-Nitrofluoranthene	Chiron	> 99 %
2-Nitrofluorene	Acros Organics	99 %
2-Nitronaphthalene	Chiron	99 %
2-Nitropyrene	Chiron	99.9 %
3-Nitrobenzo[e]pyrene	Chiron	95 %
3-Nitrobiphenyl	Sigma-Aldrich	99 %
3-Nitrodibenzofuran	Sigma-Aldrich	99 %
3-Nitrofluoranthene	Acros Organics	99 %
3-Nitrophenanthrene	Dr. Ehrenstorfer	99.7 %
4-Nitropyrene	Chiron	99.8 %
5-Nitroacenaphthene	Dr. Ehrenstorfer	90 %
6-Nitrobenzo[a]pyrene	Chiron	95 %
6-Nitrochrysene	Acros Organics	99 %
7-Nitrobenz[a]anthracene	AccuStandard	99 %
9-Methyl-10-nitroanthracene	Chiron	99 %
9-Nitroanthracene	Chiron	97.0 %
9-Nitrophenanthrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Deuterated NPAHs and OPAHs		
1,4-Naphthoquinone-d6	C/D/N isotopes	> 99 %
1-Nitronaphthalene-d7	C/D/N isotopes	> 99 %
1-Nitropyrene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
2-Nitrobiphenyl-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
2-Nitrofluorene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
3-Nitrofluoranthene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
6-Nitrochrysene-d11	C/D/N isotopes	> 99 %
9-Fluorenone-d8	C/D/N isotopes	> 99 %
9-Nitroanthracene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
Anthraquinone-d8	C/D/N isotopes	> 99 %
Solvents		
Acetone	Sigma-Aldrich	> 99.9 %
Acetonitrile	VWR	> 99.9 %
Dichloromethane	VWR	> 99.8 %
Pentane	Sigma-Aldrich	> 99 %
Gases		
Helium	Air liquide	99.9999 %
Nitrogen	Air liquide	99.9999 %
Methane	Air liquide	99.9995 %

Table S2: List of PAHs quantified, UV-Fluorescence detection parameters, instrumental LOQs, and toxic equivalent factors (TEF) used.

Compounds	Abbreviation	Internal standard	λ excitation (nm)	λ emission (nm)	Instrumental LOQ (ng mL ⁻¹)	TEF	Reference
1-Methylnaphthalene	1-MN		280	324	1	0.0025	Durant <i>et al.</i> , 1996
2-Methylnaphthalene	2-MN		280	324	1	0.001	Nisbet and LaGoy, 1992
Acenaphthene	Ace		280	324	1	0.001	Nisbet and LaGoy, 1992
Fluorene	Fluo		280	324	1	0.001	Doornaert and Pichard, 2006
Phenanthrene	Phe		250	352	1	0.001	Doornaert and Pichard, 2006
Anthracene	Anth		252	400	1	0.01	Doornaert and Pichard, 2006
Fluoranthene	Flt		288	462	1	0.001	Doornaert and Pichard, 2006
2-Methylfluoranthene	2-MFlt				1		
Pyrene	Pyr		272	392	1	0.001	Hester and Harrison, 1998
Benz[a]anthracene	B[a]A				1	0.1	Doornaert and Pichard, 2006
Chrysene	Chry	6-methylchrysene	275	380	1	0.01	Doornaert and Pichard, 2006
Retene	Ret				1		
Benzo[e]pyrene	B[e]P		261	415	1	0.002	OEHHA, 2011
Benzo[j]fluoranthene	B[j]F		319	504	1	0.1	OEHHA, 2011
Benzo[b]fluoranthene	B[b]F		261	415	1	0.1	OEHHA, 2011
Benzo[k]fluoranthene	B[k]F		300	404	1	0.1	Hester and Harrison, 1998
Benzo[a]pyrene	B[a]P				1	1	OEHHA, 2011
Dibenz[a,h]anthracene	D[a,h]A		300	420	1	1	Doornaert and Pichard, 2006
Benzo[g,h,i]perylene	B[g,h,i]P				1	0.01	Doornaert and Pichard, 2006
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	In[1,2,3-c,d]P		300	500	1	0.1	Doornaert and Pichard, 2006
Coronene	Cor		300	440	1	0.001	Doornaert and Pichard, 2006

Table S3: List of OPAHs and oxygenated compounds quantified, selected monitored ions, instrumental LOQs by GC/NICI/MS and TEF used.

<i>Compounds</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Dwell time (s)</i>	<i>Deuterated surrogate standards</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Instrumental LOQ (pg injected)</i>	<i>TEF</i>	<i>Reference</i>
Phthalaldehyde	Pht	134	0.06			0.01		
1,4-Naphthoquinone	1,4-NQ	158	0.06	1,4-Naphthoquinone-d6	164	0.01		
1-Naphthaldehyde	1-Nay	156	0.10			0.07		
Phthalic anhydride	PhtA	148	0.06			0.02		
2-Formyl-trans-cinnamaldehyde	2-FCin	160	0.10			0.04		
1,2-Naphthoquinone	1,2-NQ	158	0.10			4.58		
Benzophenone	Bzophe	182	0.10			0.36		
1-Acenaphthenone	1-Aceone	168	0.10			0.13		
9-Fluorenone-d8		188	0.10			-		
9-Fluorenone	9-Fluo	180	0.10			0.04		
Naphthalic-1,2-anhydride	1,2-NA	198	0.04			0.03		
Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde	Biph 2,2'	210	0.04			0.02		
Xanthone	Xanth	196	0.04			0.70		
Acenaphthenequinone	AceQ	182	0.04			0.11		
2,3-Naphthalenedicarboxylic anhydride	2,3-NA	198	0.03			0.18		
Anthrone	Anthro	194	0.03			1.48		
6H-Dibenzo[b,d]pyrene-6-one	6H-DPone	196	0.03	9,10-Anthraquinone-d8	216	1.75		
9,10-Anthraquinone	9,10-ANQ	208	0.03			0.01	0.018	Durant et al., 1996
Naphthalic-1,8-anhydride	1,8-NA	198	0.03			0.02		
1,4-Anthraquinone	1,4-ANQ	208	0.03			0.15		
Biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde	Biph 4,4'	210	0.03			0.04		
2-Methylanthraquinone	2-MANQ	222	0.04			0.11		
9-Phenanthrene carboxaldehyde	9-PheCar	206	0.04			0.04		
9,10-Phenanthrenequinone	9,10-PQ	208	0.06			2.38		
2-Nitro-9-fluorenone	2N9fluo	225	0.06			0.10		
Benzo[a]fluorenone	BaFone	230	0.10			0.03		
Benzo[b]fluorenone	BbFone	230	0.10			0.12		
Benzanthrone	Bzone	230	0.10			0.07		
1-Pyrene carboxaldehyde	1-PyrCar	230	0.10			0.06		
Aceanthrenequinone	AceanQ	232	0.06			0.51		
Benz[a]anthracene-7,12-dione	B-7,12-D	258	0.06			0.15		
1,4-Chrysenequinone	1,4-CHRQ	258	0.06			2.43		

Table S4: List of NPAHs quantified, selected monitored ions, instrumental LOQs by GC/NICI/MS and TEF used.

<i>Compounds</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Dwell time (s)</i>	<i>Deuterated surrogate standards</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Instrumental LOQ (pg injected)</i>	<i>TEF</i>	<i>Reference</i>
1-Nitronaphthalene	1-NN	173	0.10			0.01		
2-Methyl-1-Nitronaphthalene + 1-Methyl-5-Nitronaphthalene ^a	2-M1NN + 1-M5NN	187	0.10			0.003		
2-Nitronaphthalene	2-NN	173	0.10	1-Nitronaphthalene-d7	180	0.02		
2-Methyl-4-Nitronaphthalene	2-M4NN	187	0.10			0.02		
1-Methyl-4-Nitronaphthalene	1-M4NN	187	0.10			0.07		
1-Methyl-6-Nitronaphthalene	1-M6NN	187	0.10			0.09		
1,5-Dinitronaphthalene	1,5-DNN	218	0.03			0.04		
2-Nitrobiphenyl	2-Nbi	199	0.10			0.01		
3-Nitrobiphenyl	3-Nbi	199	0.04	2-Nitrobiphenyl-d9	208	0.02		
3-Nitrodibenzofuran	3-NDibf	213	0.03			0.27		
5-Nitroacenaphthene	5-NAce	199	0.03			0.07	0.01	OEHHA, 2011
2-Nitrofluorene	2-NF	211	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.04	0.01	OEHHA, 2011
9-Nitroanthracene	9-NA	223	0.04			0.07	0.0032	Durant et al., 1996
9-Nitrophenanthrene	9-NPhe	223	0.06			0.05		
2-Nitrodibenzothiophene	2-NDithio	229	0.06	9-Nitroanthracene-d9	232	0.06		
3-Nitrophenanthrene	3-NPhe	223	0.06			0.05		
2-Nitroanthracene	2-NA	223	0.06			0.17		
9-Methyl-10-nitroanthracene	9-M10NA	237	0.10			0.05		
2-Nitrofluoranthene ^b	2-NFit	247	0.06			0.09	0.05	Durant et al., 1996
3-Nitrofluoranthene ^b	3-NFit	247	0.06			0.09		
4-Nitropyrene	4-NP	247	0.06	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.06	0.1	OEHHA, 2011
1-Nitropyrene-d9		256	0.06			-		
1-Nitropyrene	1-NP	247	0.06			0.09	0.1	OEHHA, 2011
2-Nitropyrene	2-NP	247	0.06			0.61		
7-Nitrobenz[a]anthracene	7-NBaA	273	0.08			0.08		
6-Nitrochrysene	6-NChry	273	0.08			0.05	10	OEHHA, 2011
1,3-Dinitropyrene	1,3-DNP	292	0.25			0.33	0.031	Durant et al., 1996
1,6-Dinitropyrene	1,6-DNP	292	0.25	6-Nitrochrysene-d11	284	0.19	10	OEHHA, 2011
1,8-Dinitropyrene	1,8-DNP	292	0.25			0.19	1	OEHHA, 2011
1-Nitrobenzo[e]pyrene	1-NBeP	297	0.25			0.07		
6-Nitrobenzo[a]pyrene	6-NBaP	297	0.25			0.07		
3-Nitrobenzo[e]pyrene	3-NBeP	297	0.25			0.24		

^a 2-M1NN et 1-M5NN are not separated with the column used (phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane)

^b 2-NFit et 3-NFit are not separated with the column used (phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane).

Table S5: Annual mean concentration of individual PAHs, OPAHs and NPAHs quantified in gas and particulate phase.

Compounds	Gas phase (G)	Particulate phase (P)	G+P
<i>PAHs (ng m⁻³)</i>			
1-Methylnaphthalene	0.24 (0.00 - 1.90) ^a	0.02 (0.00 - 0.62)	0.26 (0.01 - 1.91)
2-Methylnaphthalene	6.90 (0.00 - 48.54)	0.09 (0.01 - 3.58)	7.00 (0.01 - 48.55)
Acenaphthene	0.15 (0.00 - 0.97)	0.01 (0.00 - 0.21)	0.17 (0.01 - 1.09)
Fluorene	0.96 (0.00 - 5.77)	0.02 (0.01 - 0.57)	0.98 (0.01 - 5.78)
Phenanthrene	6.21 (0.00 - 30.56)	0.19 (0.03 - 5.56)	6.40 (0.07 - 31.00)
Anthracene	0.44 (0.00 - 4.00)	0.02 (0.01 - 0.48)	0.46 (0.01 - 4.05)
Fluoranthene	1.61 (0.00 - 6.61)	0.30 (0.03 - 2.60)	1.91 (0.04 - 8.62)
2-Methylfluoranthene	0.05 (0.00 - 0.24)	0.03 (0.01 - 0.17)	0.08 (0.01 - 0.39)
Pyrene	1.20 (0.00 - 5.69)	0.30 (0.03 - 2.10)	1.50 (0.04 - 7.71)
Benzo[a]anthracene	0.12 (0.00 - 1.99)	0.23 (0.01 - 2.38)	0.35 (0.01 - 2.66)
Chrysene	0.11 (0.00 - 0.61)	0.46 (0.03 - 4.55)	0.57 (0.04 - 5.07)
Retene	0.11 (0.00 - 0.44)	0.12 (0.01 - 1.21)	0.23 (0.01 - 1.62)
Benzo[e]pyrene	0.02 (0.00 - 0.17)	0.43 (0.01 - 3.99)	0.45 (0.01 - 4.14)
Benzo[j]fluoranthene	0.00 (0.00 - 0.07)	0.31 (0.01 - 2.15)	0.32 (0.01 - 2.20)
Benzo[b]fluoranthene	0.01 (0.00 - 0.04)	0.58 (0.02 - 4.98)	0.59 (0.03 - 5.01)
Benzo[k]fluoranthene	0.00 (0.00 - 0.03)	0.22 (0.01 - 1.75)	0.22 (0.01 - 1.75)
Benzo[a]pyrene	0.00 (0.00 - 0.15)	0.42 (0.01 - 3.54)	0.42 (0.01 - 3.54)
Dibenz[a,h]anthracene	0.00 (0.00 - 0.00)	0.09 (0.01 - 0.80)	0.09 (0.01 - 0.80)
Benzo[g,h,i]perylene	0.00 (0.00 - 0.02)	0.44 (0.02 - 3.12)	0.45 (0.02 - 3.12)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.00 (0.00 - 0.01)	0.52 (0.02 - 3.41)	0.53 (0.02 - 3.41)
Coronene	0.00 (0.00 - 0.01)	0.15 (0.01 - 0.86)	0.15 (0.01 - 0.86)
Σ ₂₁ HAP	18.15 (0.00 - 105.19)	4.96 (0.28 - 36.23)	23.11 (0.57 - 136.48)

^a Mean (min – max)

Table S5 (continued)

Compounds	Gas phase (G)	Particulate phase (P)	G+P
OPAHs and oxygenated compound ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
Phthaldialdehyde	66.8 (3.5 - 456.5) ^a	4.26 (0.5 - 27.3)	42.8 (0.6 - 458.7)
1,4-Naphthoquinone	201.9 (0.0 - 1159.3)	5.9 (0.0 - 40.7)	201.1 (0.0 - 1191.3)
1-Naphthaldehyde	1364.1 (0.1 - 24482.0)	21.8 (0.0 - 174.9)	1341.5 (0.0 - 24607.0)
Phthalic anhydride	_{-b}	1325.1 (0.0 - 42380.3)	1325.1 (0.0 - 42380.3)
2-Formyl-trans-cinnamaldehyde	23.4 (0.0 - 459.4)	1.7 (0.0 - 18.2)	23.9 (0.0 - 467.6)
1,2-Naphthoquinone	593.9 (53.3 - 2911.7)	< LD	593.9 (53.3 - 2911.7)
1-Acenaphthenone	1198.3 (0.1 - 13418.1)	26.1 (0.1 - 472.4)	1185.4 (0.1 - 13831.8)
9-Fluorenone	1518.2 (0.0 - 13349.6)	33.1 (0.0 - 687.3)	1502.0 (0.0 - 14036.8)
Naphthalic-1,2-anhydride	_{-b}	552.0 (0.0 - 23529.4)	552.0 (0.0 - 23529.4)
Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde	26.8 (0.0 - 136.6)	_{-b}	26.8 (0.0 - 136.6)
Xanthone	71.2 (5.4 - 667.4)	16.0 (0.4 - 353.4)	81.0 (0.4 - 922.7)
Acenaphthenequinone	7.2 (0.1 - 2.8)	13.8 (0.3 - 267.7)	20.0 (0.4 - 310.9)
6H-Dibenzo[b,d]pyrene-6-one	192.7 (15.4 - 1221.9)	95.4 (1.1 - 2268.3)	246.6 (1.1 - 3230.5)
9,10-Anthraquinone	201.7 (0.0 - 1117.7)	246.5 (0.0 - 4179.9)	441.7 (3.0 - 5082.7)
Naphthalic-1,8-anhydride	201.9 (0.0 - 1284.7)	1098.5 (0.0 - 34096.3)	1293.8 (0.0 - 34295.9)
1,4-Anthraquinone	3.2 (1.1 - 6.3)	15.2 (0.1 - 415.4)	15.5 (0.1 - 416.5)
2-Methylanthraquinone	9.6 (0.1 - 79.0)	105.8 (0.8 - 2389.2)	115.1 (1.7 - 2435.8)
9-Phenanthrene carboxaldehyde	7.2 (0.1 - 39.4)	17.2 (0.0 - 668.5)	24.1 (0.3 - 699.0)
9,10-Phenanthrenequinone	3.1 (2.3 - 5.1)	36.9 (0.0 - 378.6)	37.0 (0.0 - 378.6)
2-Nitro-9-fluorenone	1.4 (0.1 - 6.1)	2.5 (0.1 - 69.8)	2.9 (0.1 - 70.1)
Benzo[a]fluorenone	8.2 (0.0 - 63.0)	166.2 (1.2 - 4670.5)	174.1 (1.7 - 4682.8)
Benzo[b]fluorenone	1.8 (0.1 - 8.6)	279.8 (3.8 - 5708.7)	280.6 (3.9 - 5708.7)
Benzanthrone	<LD	760.1 (4.3 - 14208.2)	760.1 (4.3 - 14208.2)
1-Pyrene carboxaldehyde	0.7 (0.1 - 7.1)	45.4 (0.2 - 1258.6)	45.8 (0.4 - 1258.6)
Aceanthrenequinone	4.5 (0.5 - 13.9)	25.5 (0.3 - 557.5)	25.8 (0.3 - 557.5)
Benz[a]anthracene-7,12-dione	1.1 (0.1 - 6.8)	140.4 (2.9 - 2511.5)	141.2 (3.6 - 2511.5)
1,4-Chrysenequinone	<LD	_{-b}	_{-b}
Σ_{27} OHAP	5465.1 (8.9 - 41880.5)	5011.0 (128.9 - 140757.0)	10298.4 (236.2 - 182637.5)

^a Mean (min – max)^b Not quantified due to blank contamination or high calibration variability (see article)

LD: limit of detection

Table S5 (continued)

Compounds	Gas phase (G)	Particulate phase (P)	G+P
NPAHs ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
1-Nitronaphthalene	23.8 (0.0 - 92.3) ^a	0.5 (0.0 - 2.9)	23.5 (0.1 - 93.6)
2-Methyl-1-Nitronaphthalene + 1-Methyl-5-Nitronaphthalene	4.2 (0.0 - 24.5)	0.1 (0.0 - 1.0)	4.2 (0.0 - 25.4)
2-Nitronaphthalene	17.7 (0.0 - 57.1)	0.4 (0.0 - 1.7)	17.5 (0.0 - 57.8)
2-Methyl-4-Nitronaphthalene	2.9 (0.0 - 12.6)	0.2 (0.0 - 0.6)	3.0 (0.0 - 12.8)
1-Methyl-4-Nitronaphthalene	8.8 (0.7 - 24.9)	0.3 (0.1 - 1.7)	8.7 (0.1 - 25.4)
1-Methyl-6-Nitronaphthalene	2.7 (0.1 - 8.0)	0.2 (0.1 - 0.9)	2.7 (0.1 - 8.3)
1,5-Dinitronaphthalene	- ^b	0.7 (0.0 - 4.9)	0.7 (0.0 - 4.9)
2-Nitrobiphenyl	0.8 (0.0 - 2.97)	<LD	0.8 (0.0 - 2.9)
3-Nitrobiphenyl	17.6 (0.6 - 108.9)	<LD	17.6 (0.6 - 108.9)
3-Nitrodibenzofuran	1.3 (0.2 - 3.6)	3.9 (0.2 - 19.4)	3.1 (0.2 - 19.4)
5-Nitroacenaphthene	4.7 (0.1 - 26.3)	4.0 (0.0 - 38.0)	7.5 (0.2 - 64.2)
2-Nitrofluorene	0.3 (0.0 - 1.9)	<LD	0.3 (0.0 - 1.9)
9-Nitroanthracene	22.2 (0.2 - 176.4)	38.7 (0.0 - 429.6)	59.8 (0.2 - 498.5)
9-Nitrophenanthrene	0.4 (0.0 - 1.3)	0.4 (0.0 - 2.8)	0.6 (0.0 - 2.9)
2-Nitrodibenzothiophene	1.0 (0.1 - 1.7)	1.2 (0.0 - 18.7)	1.2 (0.0 - 18.7)
3-Nitrophenanthrene	1.9 (0.1 - 7.7)	1.4 (0.0 - 6.1)	3.0 (0.1 - 11.9)
2-Nitroanthracene	<LD	1.3 (0.1 - 9.6)	1.3 (0.1 - 9.6)
9-Methyl-10-nitroanthracene	0.6 (0.2 - 1.0)	3.7 (0.0 - 54.5)	3.7 (0.0 - 54.5)
2-Nitrofluoranthene + 3-Nitrofluoranthene	2.6 (0.1 - 8.1)	41.9 (1.2 - 260.0)	42.5 (1.2 - 260.0)
4-Nitropyrene	<LD	0.4 (0.0 - 2.1)	0.3 (0.0 - 2.1)
1-Nitropyrene	<LD	6.8 (0.4 - 45.6)	6.9 (0.4 - 45.6)
2-Nitropyrene	<LD	7.2 (0.4 - 31.3)	7.2 (0.4 - 31.3)
7-Nitrobenz[a]anthracene	<LD	15.4 (0.1 - 80.7)	15.4 (0.1 - 80.7)
6-Nitrochrysene	<LD	0.3 (0.0 - 1.4)	0.2 (0.0 - 1.4)
1,3-Dinitropyrene	<LD	0.3 (0.2 - 1.0)	0.3 (0.2 - 1.0)
1,6-Dinitropyrene	<LD	0.4 (0.1 - 6.0)	0.4 (0.1 - 6.0)
1,8-Dinitropyrene	<LD	0.3 (0.1 - 1.4)	0.3 (0.1 - 1.4)
1-Nitrobenzo[e]pyrene	<LD	0.5 (0.0 - 3.1)	0.5 (0.0 - 3.1)
6-Nitrobenzo[a]pyrene	<LD	0.6 (0.0 - 2.1)	0.6 (0.0 - 2.1)
3-Nitrobenzo[e]pyrene	<LD	2.0 (0.2 - 9.0)	2.0 (0.2 - 9.0)
$\Sigma_{32}\text{NHAP}$	106.4 (0.0 - 365.0)	121.0 (1.9 - 862.2)	223.9 (5.8 - 1227.2)

^a Mean (min – max)^b Not quantified due to blank contamination or high calibration variability (see article)

LD: limit of detection

Calculation of uncertainties of measurement

Enlarged uncertainties of measurement ($k = 2$) were calculated for PAHs, OPAHs and NPAHs using the GUM procedure (guide to the expression of uncertainty in measurement). The first equation is used for the estimation of uncertainties for PAHs which takes into account the use of external calibration. The second equation is used for the evaluation of uncertainties for internal calibration methodology employed for OPAHs and NPAHs.

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \underbrace{\frac{u^2(mreg)}{mreg^2} + \frac{u^2(Xr)}{Xr^2} + \frac{u^2(mc)}{mc^2} + \frac{u^2(Xd)}{Xd^2} + \frac{u^2(E)}{E^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}}_{\text{Analysis}} + \underbrace{\frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}}_{\text{Sampling}}$$

With:

- C : PAH mass concentration in the airborne sample
- $mreg$: linearity of the calibration
- Xr : analytical repeatability
- mc : calibration solutions
- Xd : calibration drift
- E : extraction rate
- R : recovery rate determined using a certified reference material (SRM)
- Q : air sampling flow rate
- t : sampling duration

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \underbrace{\frac{u^2(f)}{f^2} + u^2\left(\frac{Ae}{Aise}\right) + \frac{u^2(mise)}{mise^2} + \frac{u^2(mssf)}{mssf^2} + \frac{u^2(R)}{R^2}}_{\text{Analysis}} + \underbrace{\frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}}_{\text{Sampling}}$$

With:

- C: NPAH or OPAH mass concentration in the airborne sample
- f : average response factor of the NPAH or OPAH
- Ae : compound peak area in the chromatogram
- $Aise$: deuterated compound (surrogate) peak area on the chromatogram
- $mise$: mass of deuterated compound (deposited directly on the filter)
- $mssf$: mass of deuterated compound (added to the extract)
- R: recovery rate determined using a certified reference material (NIST SRM 1649 b)
- Q : air sampling flow rate
- t : sampling duration

$$U_{rel}(C) = \frac{k \times \sqrt{u^2(C)}}{C} \times 100$$

With:

- k: enlargement factor (equal to 2)

Table S6: Uncertainties of measurement of PAH, OPAH and NPAH atmospheric particulate concentrations estimated using GUM methodology.

Compounds	Urel (C) (%)	Urel (C) (%) without u(R)
PAHs		
1-Methylnaphthalene		30
2-Methylnaphthalene		30
Acenaphthene	14	
Fluorene	20	
Phenanthrene	40	
Anthracene	35	
Fluoranthene	33	
2-Methylfluoranthene		30
Pyrene	41	
Benzo[a]anthracene	19	
Chrysene	17	
Retene		30
Benzo[e]pyrene	30	
Benzo[j]fluoranthene	25	
Benzo[b]fluoranthene	26	
Benzo[k]fluoranthene	32	
Benzo[a]pyrene	34	
Dibenz[a,h]anthracene	44	
Benzo[g,h,i]perylene	35	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	39	
Coronene	12	
OPAHs and oxygenated compound		
Phthalaldehyde		31
1,4-Naphthoquinone		27
1-Naphthaldehyde		42
Phthalic anhydride		115
2-Formyl-trans-cinnamaldehyde		45
1,2-Naphthoquinone		74
1-Acenaphthenone		20
9-Fluorenone	79	54
Naphthalic-1,2-anhydride		111
Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde		41
Xanthone		64
Acenaphthenequinone		45
6H-Dibenzo[b,d]pyrene-6-one		100
9,10-Anthraquinone	51	49
Naphthalic-1,8-anhydride		41
1,4-Anthraquinone		52
2-Methylantraquinone		65
9-Phenanthrene carboxaldehyde		46
9,10-Phenanthrenequinone		248
2-Nitro-9-fluorenone		95
Benzo[a]fluorenone		63
Benzo[b]fluorenone		58
Benzanthrone	247	40
1-Pyrene carboxaldehyde		68
Aceanthrenequinone		130
Benz[a]anthracene-7,12-dione	88	79
1,4-Chrysenequinone		267

Table S6 (continued)

Compounds	Urel (C) (%)	Urel (C) (%) without u(R)
NPAHs		
1-Nitronaphthalene	68	34
2-Methyl-1-Nitronaphthalene + 1-Methyl-5-Nitronaphthalene		66
2-Nitronaphthalene	81	48
2-Methyl-4-Nitronaphthalene		47
1-Methyl-4-Nitronaphthalene		43
1-Methyl-6-Nitronaphthalene		47
1,5-Dinitronaphthalene		73
2-Nitrobiphenyl		39
3-Nitrobiphenyl	78	52
3-Nitrodibenzofuran		100
5-Nitroacenaphthene	115	60
2-Nitrofluorene		28
9-Nitroanthracene	67	32
9-Nitrophenanthrene	93	39
2-Nitrodibenzothiophene		64
3-Nitrophenanthrene	83	76
2-Nitroanthracene		100
9-Methyl-10-nitroanthracene		35
2-Nitrofluoranthene	31	22
4-Nitropyrene	119	28
1-Nitropyrene	56	19
2-Nitropyrene	53	38
7-Nitrobenz[a]anthracene	53	46
6-Nitrochrysene	135	24
1,3-Dinitropyrene		205
1,6-Dinitropyrene		202
1,8-Dinitropyrene		294
1-Nitrobenzo[e]pyrene		29
6-Nitrobenzo[a]pyrene		39
3-Nitrobenzo[e]pyrene		97

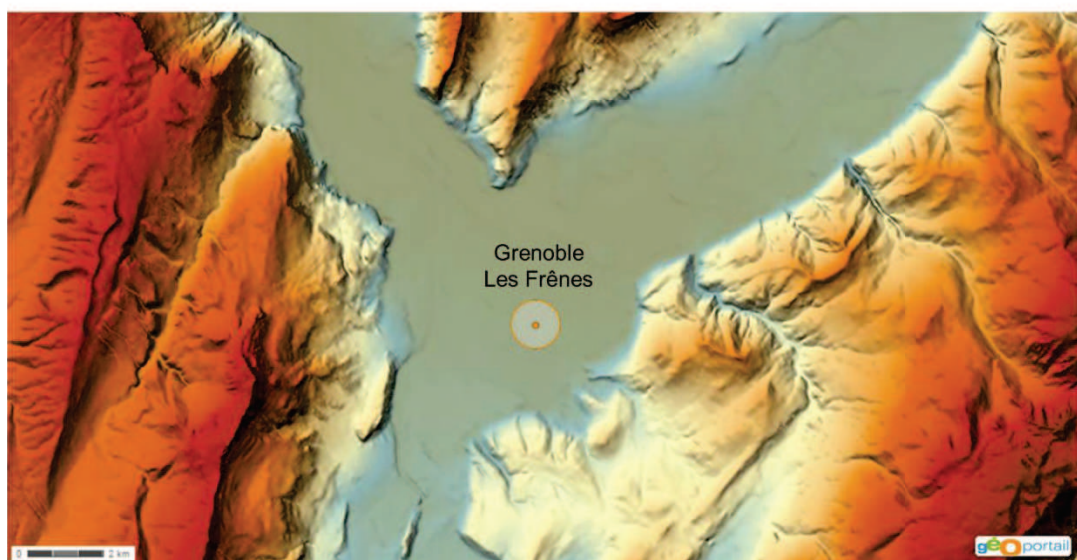


Figure S1: Map of France with the location of Grenoble and its relief.

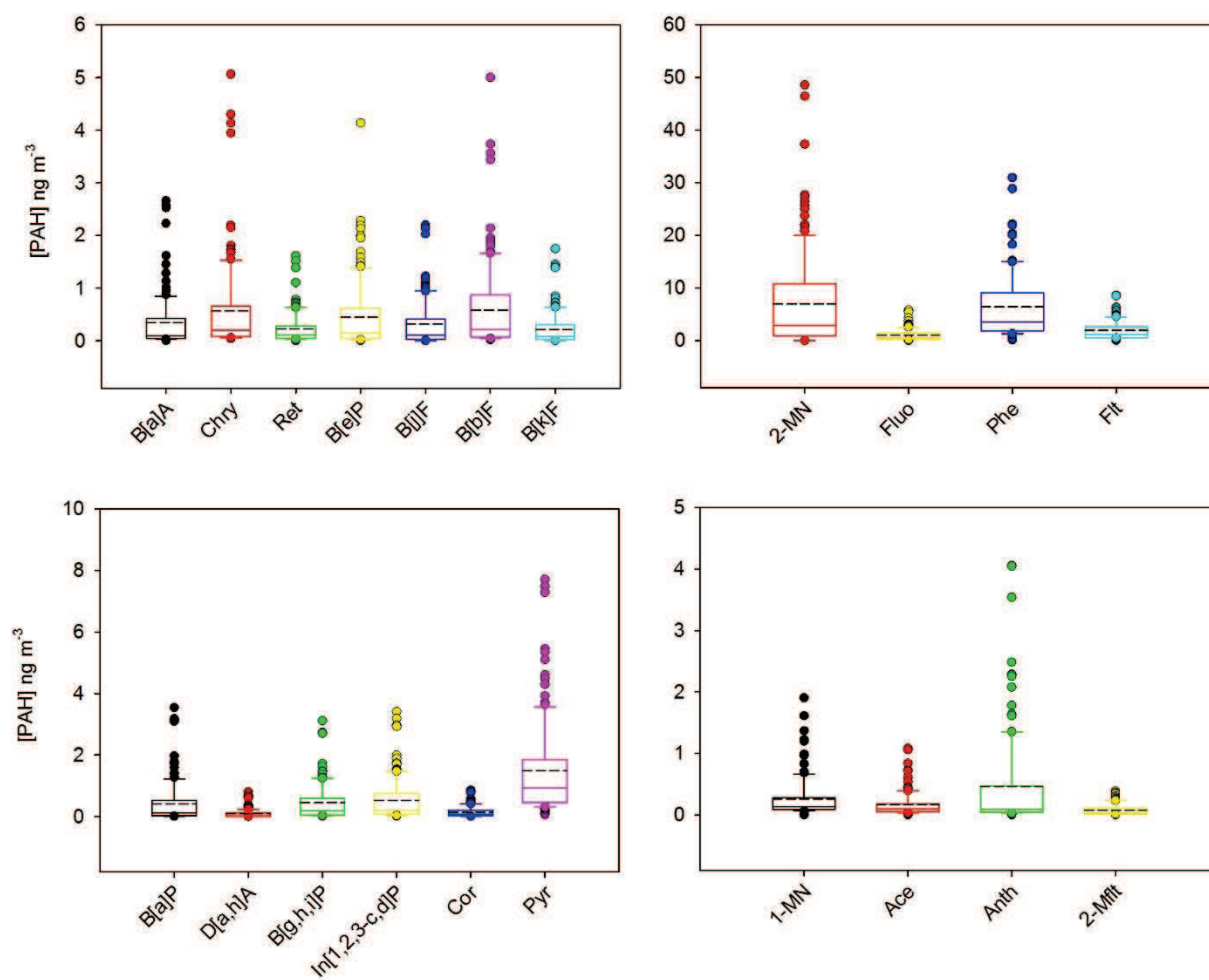


Figure S2: Box plot of total concentrations (G+P) of PAHs on the urban background station of Grenoble-Les Frênes during the whole year 2013 (ng m⁻³).

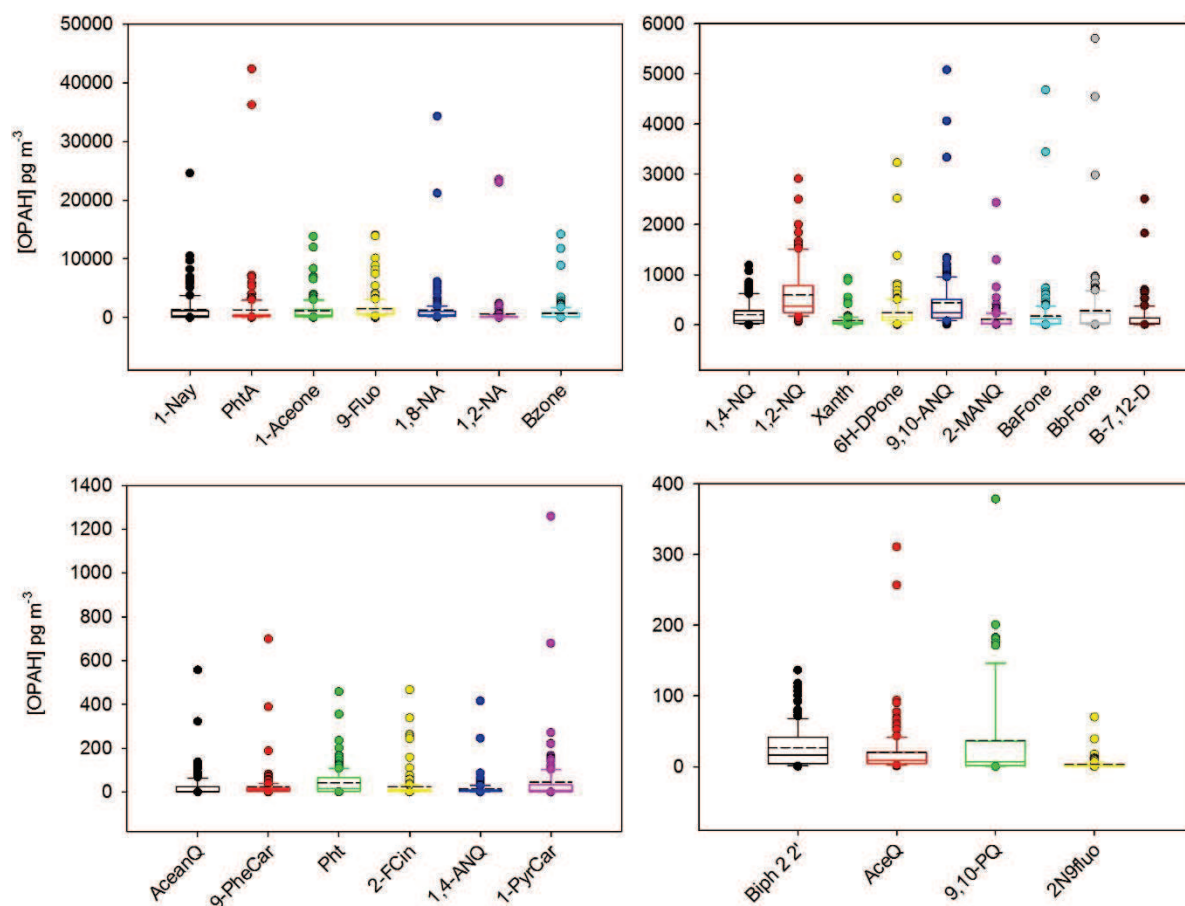


Figure S3: Box plot of total concentrations (G+P) of OPAHs on the urban background station of Grenoble-Les Frênes during the whole year 2013 (pg m^{-3}).

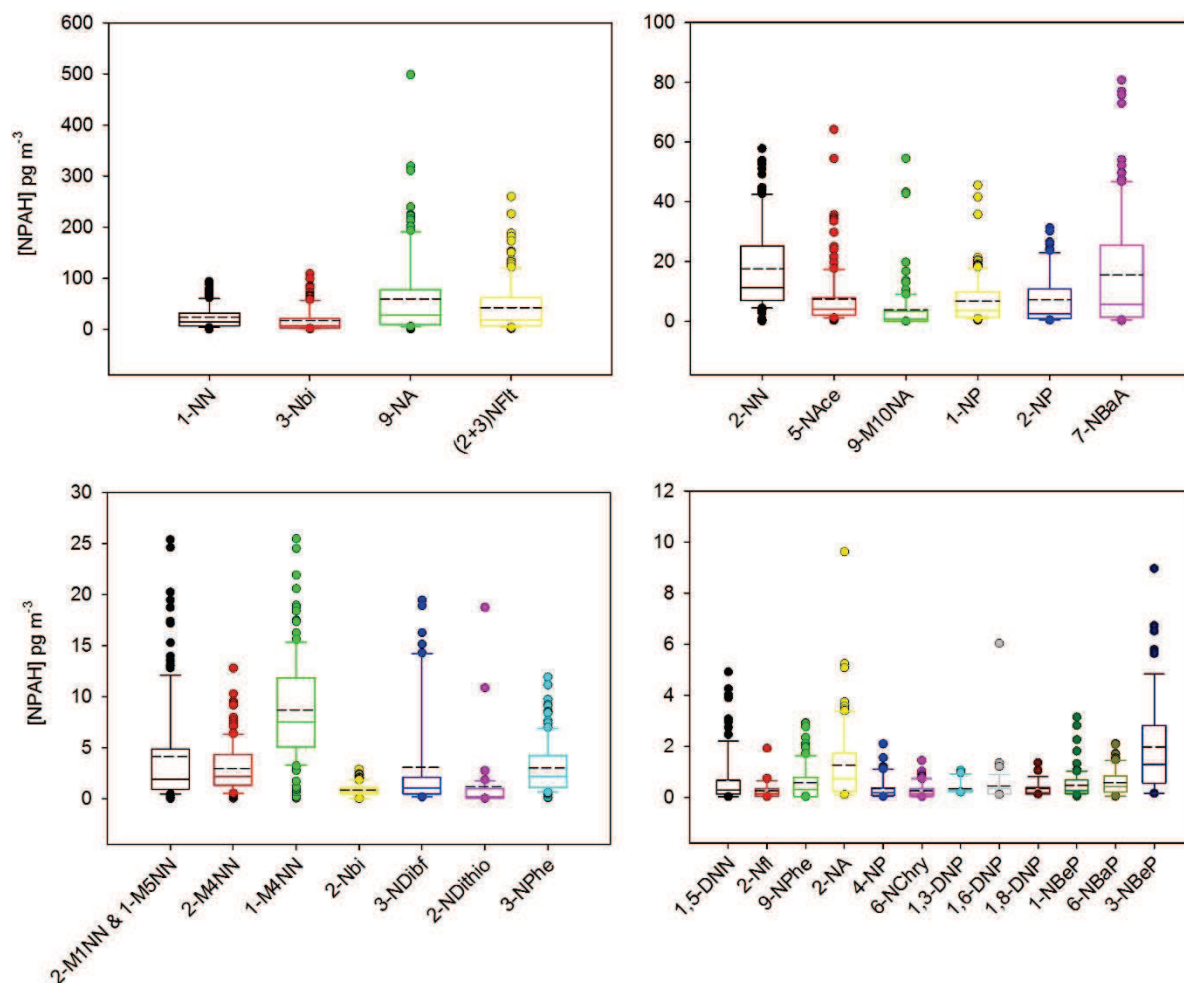


Figure S4: Box plot of total concentrations (G+P) of NPAHs on the background urban site of Grenoble-Les Frênes during the whole year 2013 (pg m^{-3}).

References

Doornaert B. and Pichard A., Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes: approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique—FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes: valeurs toxicologiques de référence (VTR), 2006, http://www.ineris.fr/centredoc/HAP_4.pdf (French language).

Durant J.L., Busby Jr.W.F., Lafleur A.L., Penman B.W. and Crespi C.L., Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, *Mutation Research - Genetic Toxicology*, 1996, vol. 371, p. 123-157.

Hester R.E. and Harrison R.M., *Air pollution and health*, Royal Society of Chemistry, 1998, vol. 10, p. 53.

OEHAA, Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values, Appendix B, 2011, http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/tsd052909.html

Nisbet I.C.T. and LaGoy P.K., Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, vol. 16, p. 290-300.

Article n° 2

Chemistry and sources of oxy-PAHs and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)

Chemistry and sources of oxy-PAHs and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)

Sophie Tomaz^{a,b,c}, Jean-Luc Jaffrezo^d, Olivier Favez^c, Emilie Perraudin^{a,b}, Eric Villenave^{a,b} and Alexandre Albinet^{c*}

^aUniversité de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^bCNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^cInstitut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

^dLaboratoire de Glaciologie et Géophysiques of Environnement (LGGE), Université de Grenoble, St Martin d'Hères, France

* Corresponding Author: Email – alexandre.albinet@ineris.fr; alexandre.albinet@gmail.com Phone – +33 3 4455 6485

To be submitted to Atmospheric Environment

Abstract

21 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 27 oxy-PAHs (OPAHs) and 32 nitro-PAHs (NPAHs) were measured during a whole year in both gaseous (G) and particulate (P) phases in an urban site (Grenoble, France). Assessment of sources of NPAHs and OPAHs during the year between primary emissions vs secondary formation was performed. Evaluation of the (2+3)-nitrofluoranthene/1-nitropyrene ratio during the whole year, surprisingly indicated a higher contribution of secondary processes during winter and the beginning of spring. Predominance of secondary formation of NPAHs during winter and spring was consistent with high emission of PAHs, stagnation of air masses, and favorable photochemical conditions. The period influenced by the highest ratio was also affected by increasing concentrations of nitrate even if this behavior was the only one reported for the whole year. During December, a PM₁₀ pollution event marked by low wind dispersion of pollutants during more than 10 days lead to the accumulation of pollutants in the valley. Highest concentrations of the whole year for mostly all compounds were measured. Some compounds appeared to be highly correlated with levoglucosan and 1-nitropyrene indicating the domination of primary sources. During this period, a dramatically enhancement of the concentrations of some OPAHs appeared to be directly linked with secondary reactions. Interestingly, processes involved in their formation mostly affected the formation of OPAHs but not NPAHs, indicating the presence of specific processes during this period. A ratio study of OPAH and PAH concentrations on 1-nitropyrene concentrations allowed us to proposed markers of

secondary processes. Some compounds have been identified as mostly issued from secondary atmospheric reactions through photochemical processes and amongst these compounds, 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one appeared to be a good marker of secondary processes at the urban site of Grenoble.

1. Introduction

Polycyclic aromatic compounds (PAHs) represent a large family of semi-volatile chemicals composed at least by two fused aromatic rings. These ubiquitous compounds are mostly anthropogenic and emitted in the atmosphere by incomplete combustion processes (Ravindra et al., 2008 ; Shen et al., 2013) and notably by the residential sector (e.g. ≈ 73 % of the total PAH emissions in France, CITEPA, 2014). In Europe and USA, the monitoring of these ambient air compounds is mandatory (European Official Journal, 2004 ; US EPA, 2011), due to their carcinogenic and mutagenic properties (IARC et al., 2010 ; Kim et al., 2013). PAHs are partitioned between the gaseous and particulate phases: those having less than four aromatic rings are mostly present in the gaseous phase while PAHs with more than four aromatic rings are mainly associated to the particulate phase (Odabasi et al., 1999 ; Albinet et al., 2008a ; Wei et al., 2015). The determination of their sources and fate in the atmosphere has been widely studied, in order to better understand population exposure to these harmful compounds (Shen et al., 2013 ; Keyte et al., 2013 ; Lin et al., 2015).

In the atmosphere, PAHs may be oxidized by OH, NO₂, NO₃ and O₃ following both homogeneous and heterogeneous processes (Keyte et al., 2013 ; Atkinson and Arey, 2007). Gas phase oxidation of PAHs may also lead to the formation of secondary organic aerosol (SOA), and may represent a large source of SOA in urban areas (Chan et al., 2009 ; Shakya and Griffin, 2010 ; Tkacik et al., 2012 ; Yuan et al., 2013). Atmospheric oxidation of PAHs induces the formation of oxidized compounds such as oxygenated-PAHs (OPAHs) and nitrated-PAHs (NPAHs). The study of these PAH derivatives is also of concern because there are suspected to be carcinogenic (IARC et al., 2013 ; IARC et al., 2012) and are potentially more mutagenic than PAHs (Rosenkranz and Mermelstein, 1985 ; Durant et al., 1996 ; Pedersen et al., 2005 ; Jariyasopit et al., 2014a, b). The determination of the sources of OPAHs and NPAHs appears challenging because these compounds may be formed through secondary processes (Keyte et al., 2013) and can also be primary emitted, concomitantly to PAHs by combustion processes (Karavalakis et al., 2010 ; Bruns et al., 2015 ; Chen et al., 2015).

The main objectives of this work was to study individual trend compounds concentration of OPAHs and NPAHs during a year in the urban area of Grenoble. Assessment of primary emission vs secondary formation of these compounds was performed using specific ratio and markers of emissions processes or secondary chemical reactivity. Identification of specific OPAH and NPAH markers of secondary processes was also proposed.

2. Experimental

2.1 Sampling site

Measurements were performed in Grenoble (France, 220 m above sea level) at the urban background station of “Les Frênes” (45° 09' 41" N, 5° 44' 07" E) (Figure S1). Grenoble is the most densely populated urban area of the French Alps with about half million inhabitants. The city is surrounded by three mountainous massifs and is notably affected by air pollution events in winter partly explained by the formation of a thermal inversion layer, leading to low wind dispersion and accumulation of pollutants in the valley. In addition to traffic and residential emissions, a cement and two power plants account for local pollutant emissions. Previous study performed at the same site showed that wood burning accounted for about 37 to 68 % of the total organic matter measured in PM_{2.5} in winter (Favez et al., 2010).

2.2 Sample collection

Sampling were performed, every three days for one year from 01/02/2013 to 01/03/2014, using two high volume sampler in parallel (DA-80, Digitel) (sampling duration 24 h, 30 m³ h⁻¹, PM₁₀ sampling head). The first high volume sampler was used to collect both gas (polyurethane foams, PUF, Tisch Environmental, L = 75 mm) and particulate phases (PM₁₀, Tissuquartz, Pallflex, Ø = 150 mm) for the quantification of PAH, OPAH and NPAH. Only particulate phase was collected using the second sampler in order to get a large aerosol chemical characterization (e.g. EC/OC, anions, cations, wood combustion tracers...). Prior sampling, quartz fiber filters were pre-heated at 500 °C during 12 h while PUF were pre-cleaned with hexane and acetone using pressurized liquid extraction (ASE 350, Thermo) (Tomaz et al., 2016). After collection, samples were wrapped in aluminum foils, sealed in polyethylene bags, and shipped to the laboratories using coolbox and then stored at < -10°C until analysis.

PM₁₀ concentrations were measured using TEOM-FDMS (TEOM 1405F, Thermo) and NO_x (TEI 42I, Thermo), O₃ (TEI 49I, Thermo) and meteorological parameters (temperature, wind direction, wind speed) were also measured by the local air quality network (Air Rhône-Alpes).

2.3 Analytical procedures

Anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) and cations (NH₄⁺, Na⁺) were analyzed by ionic chromatography and analytical parameters can be found elsewhere (Jaffrezo et al., 2005). Levoglucosan was quantified using HPLC-PAD following the procedure described by Waked et al. (2014). EC and OC were measured using a Sunset lab analyzer using the EUSAAR-2 thermal protocol described in a previous study (Cavalli et al., 2010).

PAHs, OPAHs and NPAHs were quantified using UPLC/UV-Fluorescence and GC/NICI/MS, respectively, after PLE or QuEChERS-like extraction. Details of the analytical

procedures applied can be found in the Supplementary Material and are reported in previous papers (Albinet et al., 2006, 2014, Tomaz et al., 2016) (Tables S1, S2, S3 and S4).

2.4. Quality insurance and quality control

Analytical methods used in this study were evaluated through national and international inter-comparison exercises for PAH, EC/OC and levoglucosan measurements and obtained values were in good agreement with reference values (CIL HAP, 2015 ; Panteliadis et al., 2015 ; CIL levoglucosan, 2013). A study of the calibration drift was performed. Compounds showing a calibration slope variability higher than 30 % were excluded from the quantification (benzophenone, 2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride and anthrone for the gaseous phase and 1,2-naphthoquinone, 2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride, anthrone, biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde and 1,4-chrysenequinone for the particulate phase).

PUF and filter blanks were collected during the year (n = 9) to evaluate eventual contaminations from the sample collection step to the sample analysis step. Analytical blanks were also performed for each extraction batch to evaluate any contaminations arising from the analytical procedure. Some compounds were excluded from our quantification (blank samples concentration higher than 30 % of annual mean concentrations). This was the case for phthalic anhydride, 1,2-naphthalic anhydride, 1,5-dinitronaphthalene, biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde and benzanthrone in the gas phase and benzophenone, 2-nitrobiphenyl, 3-nitrobiphenyl, biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde and 2-nitrofluorene in the particulate phase. For all other compounds, concentration were corrected with field blank values.

Extraction efficiency controls were performed on PAHs as part of the NF EN 15549 and TS 16645 reference procedures. For OPAHs and NPAHs extraction efficiencies control were performed on a certified NIST material (urban dust, NIST SRM 1649b) and obtained results were in good agreement with NIST values and previously reported values (Albinet et al., 2014). Uncertainty of measurements of OPAHs and NPAHs were calculated and can be find elsewhere (Tomaz et al., 2016)

Finally, 21 PAHs, 27 OPAHs and 32 NPAHs were quantified in this study and included in the interpretation work.

3. Results and discussion

3.1. Gas phase formation of NPAHs: study of the 2-Nflt/1-NP ratio

In order to assess the primary emission vs the gas phase formation of NPAHs, the ratio of 2-nitrofluoranthene/1-nitropyrene (2-Nflt/1-NP) is usually calculated (Ciccioli et al., 1996 ; Marino et al., 2000 ; Bamford and Baker, 2003 ; Albinet et al., 2007, 2008a ; Ringuet et al., 2012a, c ; Bandowe et al., 2014 ; Huang et al., 2014 ; Wang et al., 2014).

2-nitrofluoranthene is known to be only formed from the gas phase oxidation of fluoranthene via OH radical reaction (Arey et al., 1986) or NO_3 radical reaction (Atkinson et al., 1990) in the presence of NO_2 . To the best of our knowledge, 2-nitrofluoranthene has not been measured in primary emissions and is consequently considered as a secondary marker of gas phase formation of NPAHs. Conversely, 1-nitropyrene is a compound mainly emitted by combustion processes and was not measured as a product from the gas phase oxidation of pyrene (Paputa-Peck et al., 1983 ; Atkinson et al., 1990 ; Hayakawa et al., 2000). 1-nitropyrene represents a marker of NPAH primary emission. 1-nitropyrene formation from heterogeneous processes has been also demonstrated but these processes could be considered as minor compared to primary emissions (Carrara et al., 2010 ; Miet et al., 2009 ; Zhang et al., 2011 ; Liu et al., 2012 ; Wang et al., 1999 ; Ringuet et al., 2012b). Considering the same degradation rates for 2-nitrofluoranthene and 1-nitropyrene (Fan et al., 1996), a ratio of 2-Nflt/1-NP higher than 5 indicate the predominance of secondary formation of NPAHs.

The GC/MS column phase used in this study did not allow for separation of 2 and 3-nitrofluoranthene. However, several studies have shown that atmospheric concentrations of 3-nitrofluoranthene are much lower than of 2-nitrofluoranthene (Bamford and Baker, 2003, Zielinska et al., 1989).

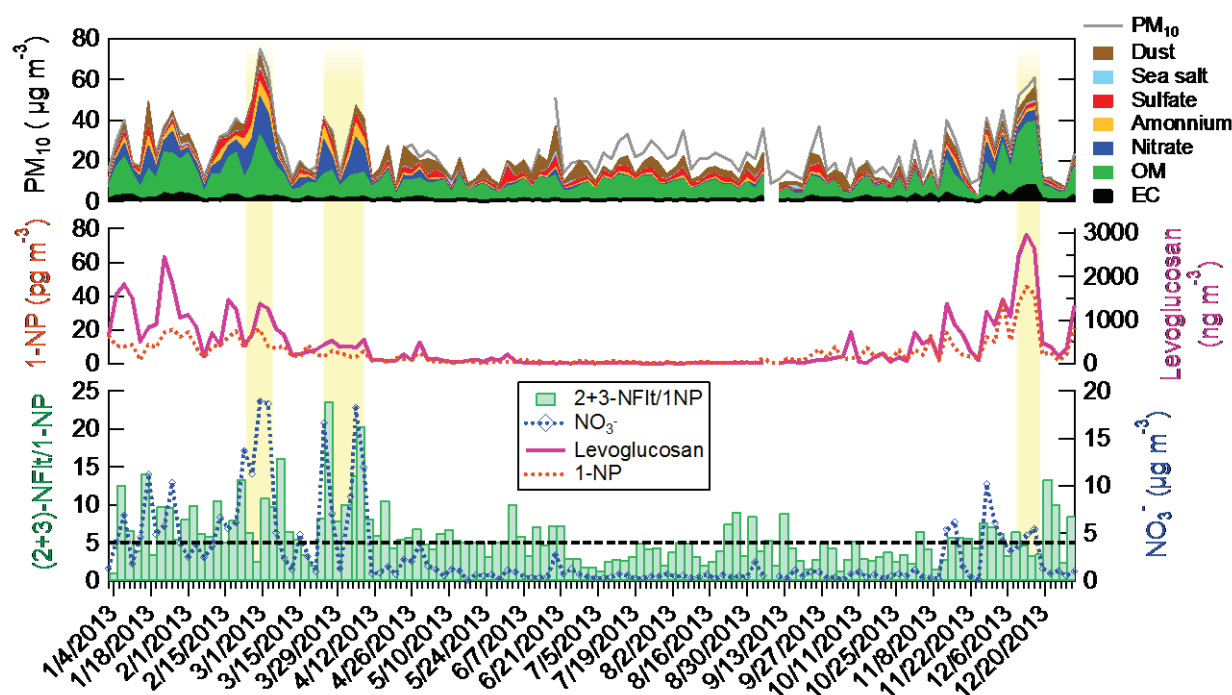


Figure 1: Temporal course of the ratio (2+3)-Nflt/1NP together with the concentrations of PM_{10} (chemical composition), NO_3^- , levoglucosan and 1-nitropyrene (1-NP) in the particulate phase (P), at the urban background location of Grenoble in 2013.

The daily evolution of the (2+3)-NFlt/1-NP ratio is presented on Figure 1. Overall, the annual average value of this ratio was of 6.3 ± 3.9 highlighting a slight predominance of secondary gas phase formation of NPAHs. This ratio reached high values (>10) during winter and the beginning of spring (from January to April) (Figure 1). This ratio was also higher than 5 during summer and more particularly in August indicating a predominance of secondary processes in the formation of NPAHs linked with an enhancement of photochemical activity. Previous studies reported highest 2-NFlt/1-NP ratio during summer and lowest ratio during winter (Dimashki et al., 2000 ; Bamford and Baker, 2003 ; Albinet et al., 2007, 2008a, b ; Ringuet et al., 2012a, c). Only a few studies reported a different trend in the 2-NFlt/1-NP ratio. Albinet et al. (2008a) and Lin et al. (2015) calculated higher 2-NFlt/1-NP ratios during winter and explained these results by high concentrations of parent PAHs during winter, inducing gas phase formation of NPAHs.

The two highest ratios were reported during the March-April period (03/24-04/08) also affected by increasing concentrations of PM_{10} . During this period, the (2+3)-NFlt/1-NP ratio was correlated with NO_3 ($r= 0.75$) indicating that secondary formation of NPAHs was linked with nitrate secondary chemistry. Increasing concentrations of nitrate and (2+3)-NFlt/1-NP were reported only for this period. By opposition, the end of February and the beginning of March (02/25-03/05) was marked by increasing concentrations of PM_{10} and NO_3^- , but in this case, no correlation with the (2+3)-NFlt/1-NP ratio ($r= -0.3$) was reported (Figure 1). Increasing concentrations of PM_{10} and NO_3^- were in this case linked with biomass burning emissions highlighted by the high correlation of NO_3^- with levoglucosan ($r= 0.85$).

During summer, (2+3)-NFlt/1-NP ratio were for some period higher than 5 and during some of these periods simultaneous increasing concentrations of SO_4^{2-} were reported.

3.2. Annual trend of individual compounds

As reported before, (Tomaz et al., 2016), annual concentration trend of individual compounds were the same for all PAHs, OPAHs and NPAHs measured, with higher concentrations observed during winter and autumn and lower concentrations measured during spring and summer (Figures 1, 2, S4 to S24). Higher winter and autumn concentrations were due to highest emissions of PAC compounds while their lower measured concentrations during summer and spring were associated with their highest degradation due to photochemical activity.

Ringuet et al. (2012c), have shown that concentrations of 9-phenanthrenecarboxaldehyde was 70 times higher at a Paris traffic site compared to a suburban site indicating that this compound may be primary emitted in the atmosphere (Albinet et al., 2007). Correlation ($n=123$) of 9-phenanthrenecarboxaldehyde was of 0.744 and 0.68 with 1-nitropyrene and levoglucosan, respectively for the whole year. Without contribution of a specific December pollution event ($n=120$) the correlation of this compound with 1-nitropyrene and levoglucosan increased and reached 0.85

and 0.83, respectively. Some other compounds were also highly correlated ($r > 0.80$) with levoglucosan and 1-nitropyrene

Amongst all the studied compounds, only three of them, phthaldialdehyde, biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde and 1,2-naphthoquinone showed a different annual pattern with higher concentrations during the spring and summer compared to winter and autumn highlighting their formation by secondary processes (Figures 2 and S10, S11, S12). Phthaldialdehyde is known to be formed through the oxidation of naphthalene and is more particularly a second generation product of naphthalene photooxidation and arise from the oxidation of (E)-2-formylcinnamaldehyde (Lee and Lane, 2009 ; Kautzman et al., 2010 ; Bunce et al., 1997 ; Wang et al., 2007a ; Chan et al., 2009). To the best of our knowledge, phthaldialdehyde has not been measured from direct emission. Low correlation ($r < 0.1$) between phthaldialdehyde and (E)-2-formylcinnamaldehyde during the year ($n = 123$) showed that its secondary formation could arise from a large number of parent compounds and not only PAHs. For instance, phthaldialdehyde has been identified as an oxidation product of tolualdehyde photolysis which can be either, primary emitted by combustion processes and secondary formed by the oxidation of o-xylene (Clifford et al., 2011). 1,2-naphthoquinone has been identified in primary emissions from diesel and gasoline exhaust (Jakober et al., 2007 ; Cho et al., 2004 ; Oda et al., 1998). This compound has also been reported as an OH radical oxidation product of naphthalene by Lee and Lane, (2009). To the best of our knowledge, biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde has not been identified in primary emissions but it has been reported as a secondary compounds issued from gas phase reactivity of OH (Lee and Lane, 2010), NO₃ (Wang et al., 2007b) and O₃ (Kwok et al., 1994 ; Zhang et al., 2010 ; Wang et al., 2007b) with phenanthrene. This compound was also measured as a product of heterogeneous reaction of phenanthrene with ozone (Perraudin et al., 2007 ; Zhang et al., 2010).

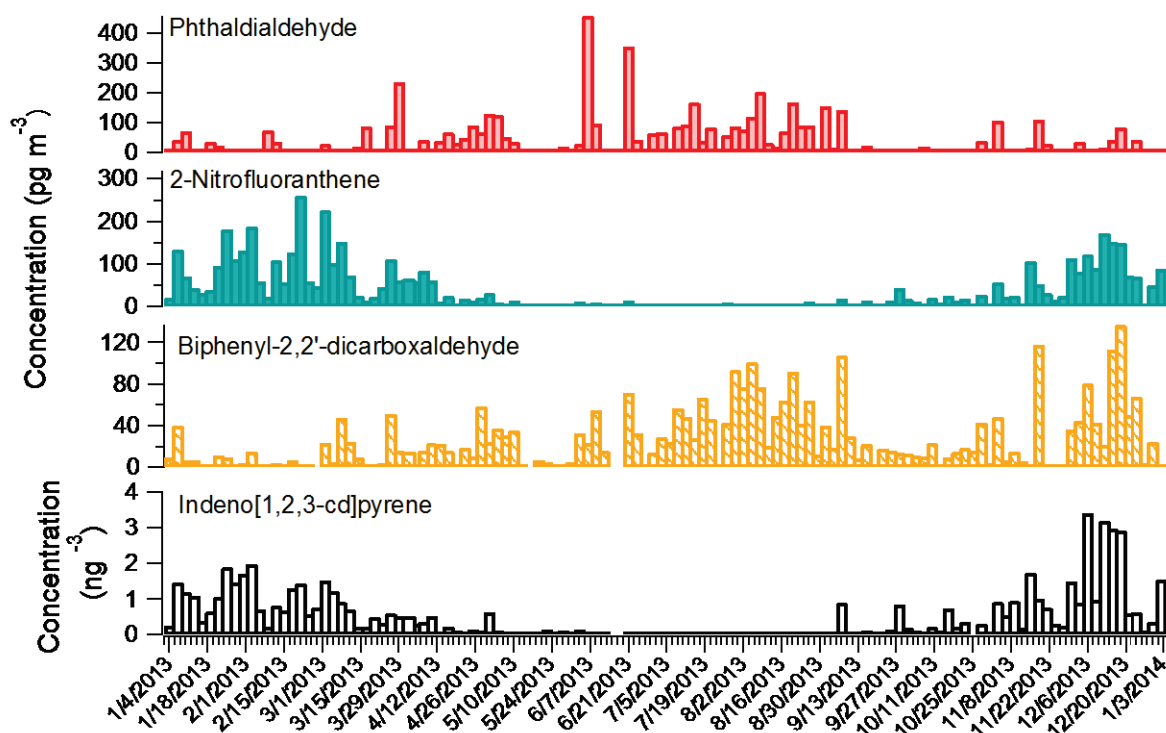


Figure 2: Temporal course of phthaldialdehyde, 2-nitrofluoranthene, biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde and indeno[1,2,3-cd]pyrene total concentrations (G+P) at the urban location background of Grenoble in 2013.

3.3 Cold season: influence of primary emissions and evidence of secondary formation processes under specific conditions

The cold season is defined as the period from the 01/01 to the 04/10 and from the 10/01 to the 12/31. Average temperature and pollutant concentrations during this period were about 8 °C, 27 µg m⁻³, 19 µg m⁻³, 46 µg m⁻³, 21 µg m⁻³ for the temperature, PM₁₀, PM_{2.5}, NO_x and O₃ respectively. During the cold season, two severe PM₁₀ pollution events (PM₁₀ concentrations > 50 µg m⁻³ during at least 3 consecutive days) were observed at the beginning of the year from the 02/25 to the 04/08, and at the end of the year from the 12/09 to the 12/19 (Figure 3).

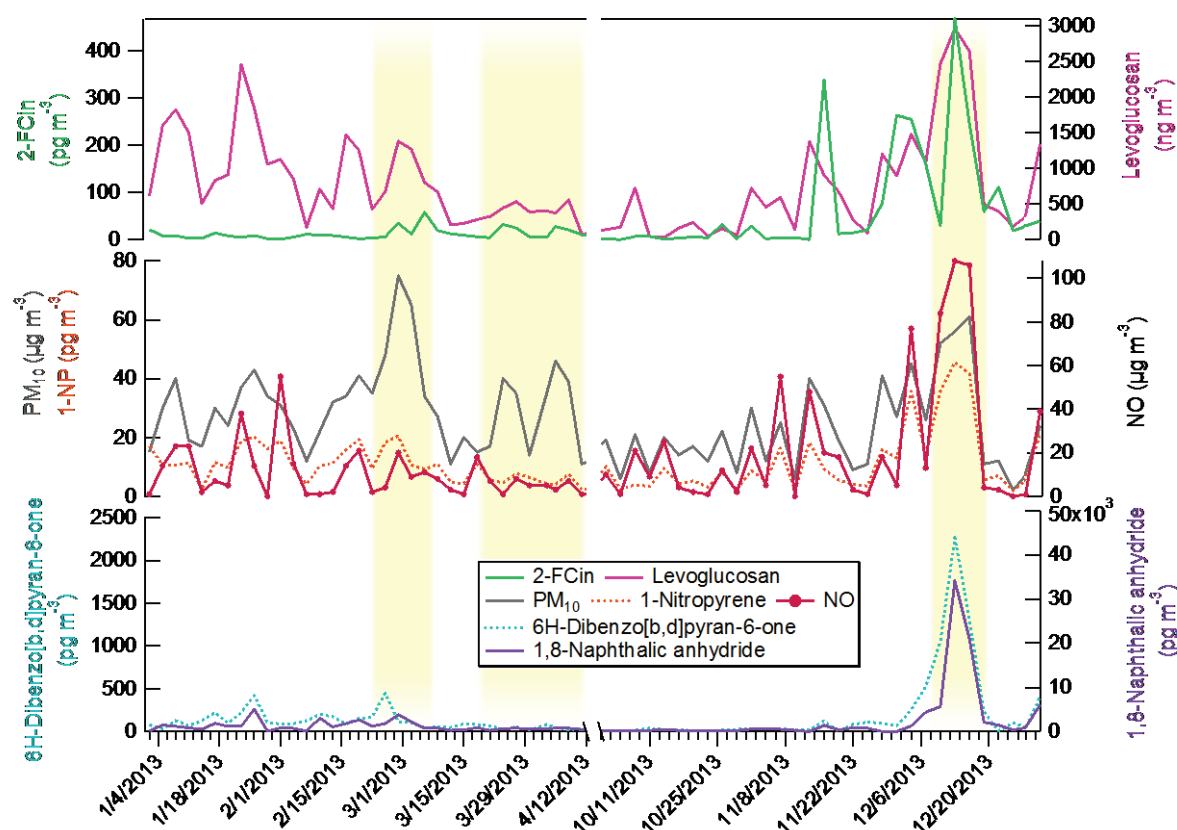


Figure 3: Temporal course of (E)-2-formylcinnamaldehyde (2-FCIn), 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one and 1,8-naphthalic anhydride total concentrations (G+P) together with levoglucosan, NO, 1-nitropyrene (G+P) and PM₁₀, at the urban background location of Grenoble in 2013 during the cold season.

The first pollution event was divided into two parts: from the 02/25 to the 03/05 and from 03/24 to the 04/08. These two PM₁₀ events at the beginning of the year have been shown to be both affected by increasing in PM₁₀ and NO₃ concentrations but influenced by different processes.

From the 02/25 to the 03/05, a PM₁₀ pollution event was recorded (Figure 3: PM₁₀ mean concentration of 63 $\mu\text{g m}^{-3}$ and maximum reached of 75 $\mu\text{g m}^{-3}$ the 02/28), increasing concentrations of primary compounds as levoglucosan, NO, PAHs and 1-nitropyrene were also reported indicating that this period was mainly influenced by primary emissions. Many OPAHs and NPAHs were measured with higher concentrations during this period and this was the case for: phthalic anhydride, acenaphthenone, 9-fluorenone, acenaphthenequinone, 1,8-naphthalic anhydride, 1,4-anthraquinone, 2-methylanthraquinone, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 9,10-phenanthrenequinone, 2-nitro-9-fluorenone, 1-pyrenecarboxaldehyde, aceanthrenequinone, 9-nitrophenanthrene, 9-methyl-10-nitroanthracene, 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene. Some other compounds reached their highest concentration of the year during this period. This was the case for: 1-naphthaldehyde, 1,4-naphthoquinone, 9-nitroanthracene, 2-nitroanthracene, 5-nitroacenaphthene, 7-nitrobenz[a]anthracene (Figures S10, S19, S21, S22). All of these

compounds are known to be primarily emitted in the atmosphere by combustion processes and 7-nitrobenz[a]anthracene has been only reported as a primary compound emitted by traffic emissions (Zielinska et al., 2004 ; Karavalakis et al., 2010, 2011a, b) and coal combustion (Huang et al., 2013, Chen et al., 2015). The other compounds have been also reported to be formed through secondary gas phase reactions in the atmosphere and their enhanced concentrations may indicate an influence of secondary reactions. For instance, 5-nitroacenaphthene has been measured as a primary compound emitted from coal combustion (Chen et al., 2015 ; Huang et al., 2013 ; Liu et al., 2015) but also as an oxidation product of phenanthrene oxidation with OH (Atkinson and Arey, 1994 ; Arey et al., 1989 ; Sauret-Szczepanski et Lane, 2004) and NO₃ (Atkinson et Arey, 1994). For this February PM₁₀ pollution event, low wind speed were measured from the 02/25 to the 03/05 with a mean speed value lower than 5 km h⁻¹ leading to low air mass dispersion indicating a local PM₁₀ source (Figure 4). This low dispersion, lead to the stagnation of air masses in the valley, and the increase of primary pollutants concentrations. During this day, a ratio 2-NFlt/1-NP=11 was also measured indicating the presence of secondary processes involved in the formation of NPAHs (Figure 1). Secondary processes may be an important source of NPAHs and highest concentrations reached for some OPAHs and NPAHs may indicate that secondary processes may also participate to their highest concentration during this PM₁₀ pollution event.

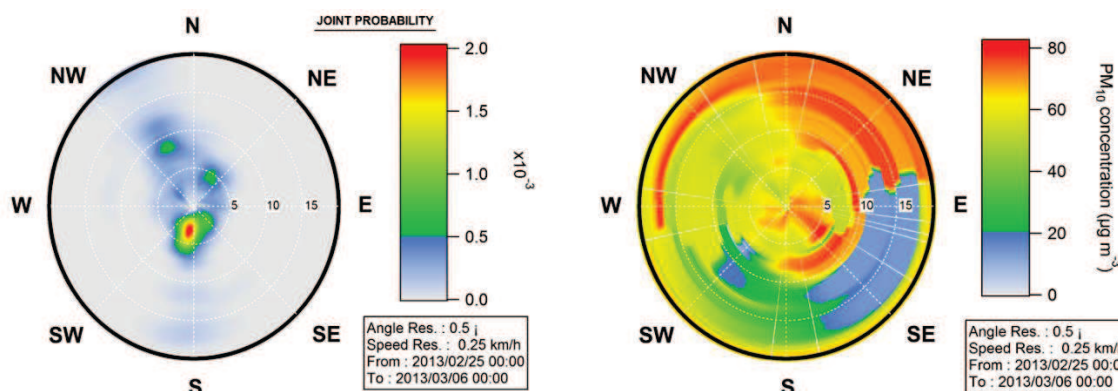


Figure 4: Average wind rose (km h⁻¹) from the 02/25 to the 03/06 and non-parametric wind regression (NWR, ZEFIR, Petit et al., 2015) for PM₁₀ (µg m⁻³) during this period.

From the 03/24 to the 04/08, the two highest concentrations of PM₁₀ were reported the 24th of March (40 µg m⁻³) and 5th of April (46 µg m⁻³) marked by air masses coming from the N-NE (Figures S25 and S26). Increased concentrations of PM_{2.5}, NO₃⁻, SO₄²⁻, (E)-2-formylcinnamaldehyde and the highest (2+3)-NFlt/1-NP ratios of the whole year were also reported on these days (Figures 1 and 3). Increased concentrations of SO₄²⁻ and NO₃⁻ which are two inorganic compounds formed through secondary reactions may indicate that during these days, atmospheric conditions were favorable to photooxidation reactions. The (2+3)-NFlt/1-NP ratio clearly indicate that the formation of NPAHs is the dominating source of NPAHs during this period. (E)-2-formylcinnamaldehyde is also known to be one of the main oxidation product of naphthalene with OH and NO₃ (Aschmann et al., 2013 ; Kautzman et al., 2010) and to the best of our knowledge this compound has not been measured at

the emission and this confirmed the presence of secondary processes on those days affecting also some OPAHs. This period was dominated by secondary formation of NPAHs simultaneously with nitrate chemistry and secondary formation of OPAHs was also present but in a lesser extent.

The December PM₁₀ pollution event (12/09 – 12/19) was marked by increasing in the concentrations of all measured species: OC, EC, anions, cations, NO_x, PAH, OPAH and NPAH excluded O₃. During this PM₁₀ pollution event, low wind speed were measured (< 10 km h⁻¹) leading to a local accumulation of pollutant in the Grenoble valley (Figure 5).

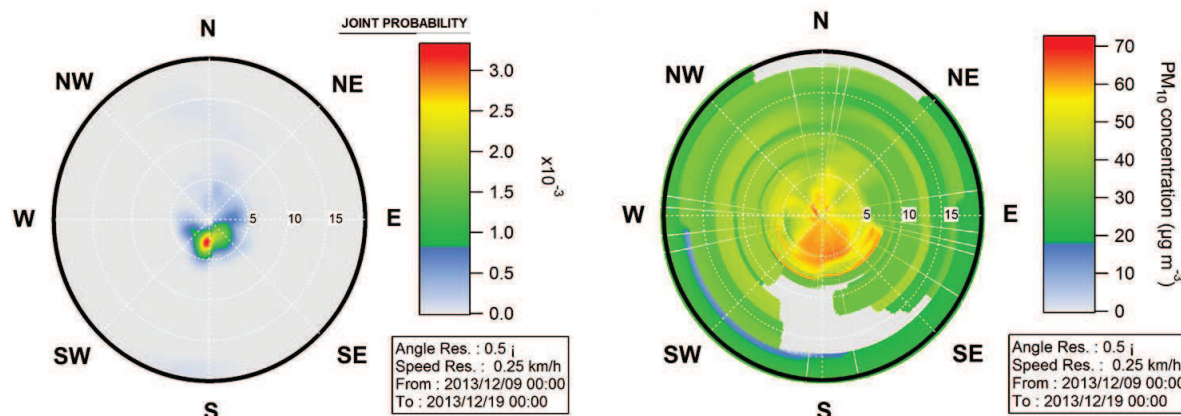


Figure 5: Average wind rose (km h⁻¹) from 12/09 to the 12/19 and non-parametric wind regression (NWR, ZEFIR, Petit et al., 2015) for the PM₁₀ (µg m⁻³) during this period.

Some of the measured compounds reached their highest annual concentrations during this period. This was the case for primary compounds such as EC (7.80 µg m⁻³), some PAHs (11 PAHs), levoglucosan (2963 ng m⁻³), 1-nitropyrene (46 pg m⁻³) and NO (about 110 µg m⁻³) indicating that primary emissions from residential heating and vehicular transportation affected Grenoble during this period (Figures 3 and S2 to S9).

Some OPAHs and NPAHs reached their highest concentrations at the global year level (Figures S10 to S24). Surprisingly, during the December PM₁₀ pollution event, concentrations of some compounds were dramatically enhanced for OPAHs with concentrations about 18 times higher than the annual mean concentration while for NPAHs and PAHs the increase was about 4 and 7 times higher respectively. Highest concentrations of Σ_{27} OPAHs compared to Σ_{21} PAHs were also reported during this period and reached 183 and 136 ng m⁻³, respectively. Highest increasing concentrations were reported between 11 to 43 times higher for the following compounds: phthalic anhydride, (E)-2-formylcinnamaldehyde, 1-acenaphthenone, 1,2-naphthalic anhydride, xanthone, acenaphthenequinone, 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, 9,10-anthraquinone, 1,8-naphthalic anhydride, 1,4-anthraquinone, 2-methylantraquinone, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 2-nitro-9-fluorenone, benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone, benzanthrone, 1-pyrenecarboxaldehyde, aceanthrenequinone, benz[a]anthracene-7,12-dione and 9-methyl-10-nitroanthracene. These increasing concentrations were particularly dominated by increasing concentrations in the

particulate phase except for (E)-2-formylcinnamaldehyde mostly present in the gas phase (54 % in the gas phase during these pollution event). Amongst all of these compounds, some of them were identified to correlate with 1-nitropyrene and levoglucosan during all the year excluded the December pollution period (n=120) indicating that not only primary emissions dominated during this pollution event. Due to low wind speed, long range transportation of these compounds cannot explained their increasing concentrations (Figure 5). Secondary formation of these compounds in the atmosphere may explained their enhanced concentration during this pollution event. Interestingly, secondary processes involved in December were different than secondary processes previously identified at the end of winter and the beginning of spring as these processes largely affected OPAHs concentrations but not NPAHs ((2+3)-NFIt/1-NP of 3.9) (with the exception of 9-methyl-10-nitroanthracene).

(E)-2-Formylcinnamaldehyde concentration reached also its highest value during this period and its concentration was not correlated with levoglucosan or 1-nitropyrene ($R < 0.4$ for the whole year without the December event, n=120) (Figure 6). High concentration of this compound during this period may indicate gas phase oxidation of naphthalene from radical oxidation (Sasaki et al., 1997 ; Wang et al., 2007a ; Nishino et al., 2012). As presented in Figure 6 concentration of phthaldialdehyde, a known secondary compound and also an oxidation product of (E)-2-formylcinnamaldehyde, increased when (E)-2-formylcinnamaldehyde concentration decreased to reach its maximum concentration the 16th of December. Phthaldialdehyde increased concentration may be explained by its formation through secondary reactions (Figure 6). This gas phase reactivity is also consistent with the high NO concentration known to have an impact on the naphthalene reactivity and to enhance the formation of ring opening products such as (E)-2-formylcinnamaldehyde, phthaldialdehyde or phthalic anhydride through to RO_2+NO reaction pathway (Nishino et al., 2012 ; Chan et al., 2009). Phthalic anhydride, also an oxidation product of (E)-2-formylcinnamaldehyde appeared to be present in large concentration (42 ng m^{-3}) and to reach its highest value at the same time than (E)-2-formylcinnamaldehyde. Concentration trend evolution of phthalic anhydride may be explained by its direct emission by combustion processes, and particularly diesel exhaust (Bayona et al., 1988 ; Sidhu et al., 2005) (Figure 6).

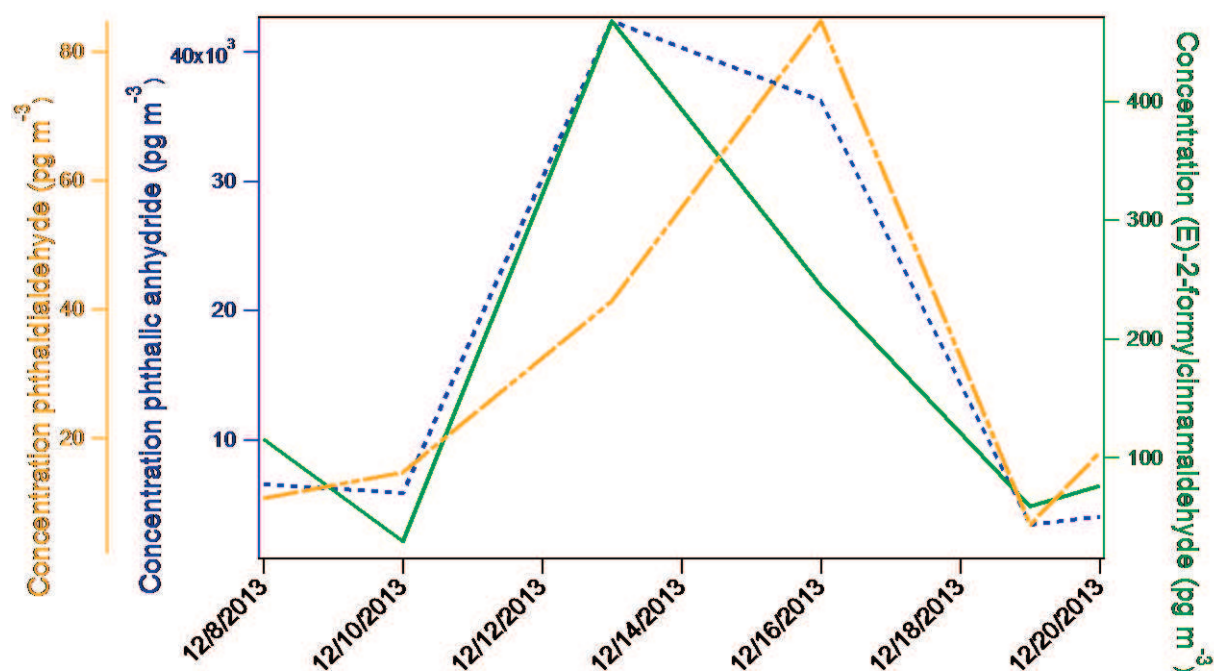


Figure 6: Temporal course of (E)-2-formylcinnamaldehyde (G+P), phthalaldehyde (G+P) and phthalic anhydride (G+P) during the December severe pollution event (12/09/2013- 12/19/2013) at the urban background location of Grenoble in 2013.

3.4 Warm season: Influence of photochemistry and identification of markers of secondary reactions

The warm season is defined as the period from the 04/11 to the 09/30. Average temperature and pollutant concentrations during this period were about 21 °C, 21 µg m⁻³, 11 µg m⁻³, 14 µg m⁻³, 51 µg m⁻³ for the temperature, PM₁₀, PM_{2.5}, NO_x and O₃ respectively.

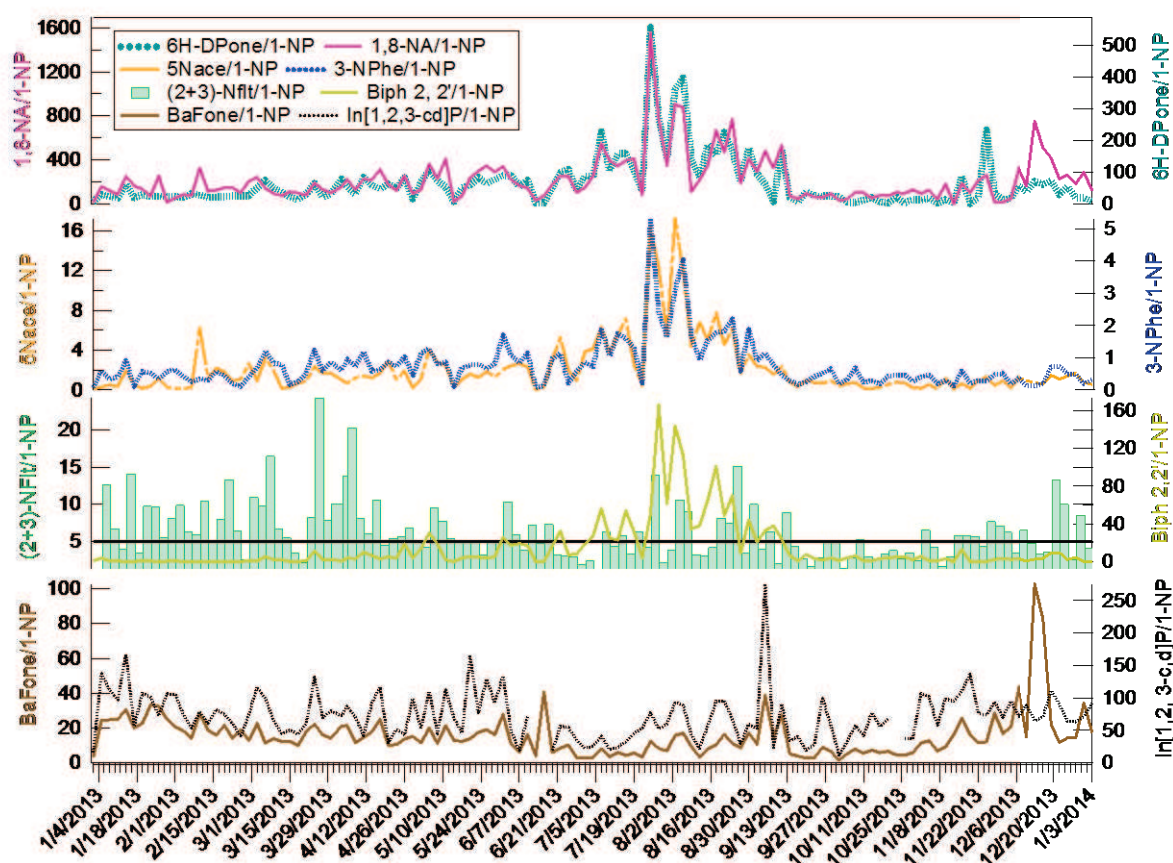


Figure 7: Temporal course of the ratios on 1-nitropyrene of 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (G+P, 6H-DPone/1-NP), 1,8-naphthalic anhydride (G+P, 1,8-NA/1-NP), 5-nitroacenaphthene (G+P, 5Nace/1-NP), 3-nitrophenanthrene (G+P, 3-NPhe/1-NP), biphenyl-2,2-dicarboxaldehyde (G, Biph 2,2'/1-NP), (2+3)-nitrofluoranthene (G+P, (2+3)-NFlt/1-NP), benzo[a]fluorenone (G+P, BaFone/1-NP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (G+P, In[1,2,3-cd]P/1NP) at the urban background site of Grenoble during the year.

At the global year level, a ratio study of NPAHs and OPAHs on 1-nitropyrene concentrations a known NPAH marker of primary emissions was performed. For some compounds this ratio showed higher contribution during the warm season which is consistent with favorable conditions for photochemical reactivity and this was the case for: 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (6H-DPone/1-NP), 5-nitroacenaphthene (5Nace/1-NP), 1,8-naphthalic anhydride (1,8-NA/1-NP), biphenyl-2,2-dicarboxaldehyde (Biph 2,2'/1-NP), 3-nitrophenanthrene (3-NPhe/1-NP), phthaldialdehyde, 1,4-naphthoquinone, 1,2-naphthoquinone and 9,10-anthraquinone (Figure 7). Calculated ratios of the concentrations of primary compounds as benzo[a]fluorenone or indeno[1,2,3-cd]pyrene on 1-nitropyrene appeared to be clearly different than for the proposed secondary compounds.

Except for phthaldialdehyde and biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, all of these compounds were measured in primary emissions from wood combustion (Fine et al., 2001 ; Fine et al., 2002 ; Fitzpatrick et al., 2007; Nalin et al., 2016) and vehicle exhaust (Bayona et al., 1988 ; Zielinska et

al., 2004). Considering the whole year, only 1,4-naphthoquinone was highly correlated with a primary emission marker (correlation with levoglucosan > 0.80, n=120). All of these compounds are also known to be products of atmospheric reactions in the gas phase (Zhang et al., 2011 ; Reisen and Arey, 2002 ; Lee and Lane, 2009 ; Lee and Lane, 2010) and from heterogeneous reactions (Zhang et al., 2013 ; Perraudin et al., 2007). Lee et al. (2012) suggested the use of 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one as a SOA marker for phenanthrene photooxidation. 3-nitrophenanthrene have also been measured as product of SOA formation from phenanthrene and it is considered as mostly secondary by Lin et al. (2015) and Di Filippo et al. (2010).

Highest ratios were reported the 07/25 and from the 08/03 to the 08/06 for the highlighted secondary compounds (Figure 8). These periods were also marked by a (2+3)-NFI/1-NP ratio higher than 5 (mean ratio of 11) and an increasing concentrations of SO_4^{2-} clearly indicating a presence of secondary reactions induced by high photochemical reactivity observed with high ozone concentrations (mean concentrations of $69 \mu\text{g m}^{-3}$). During these days, low wind speed were measured ($< 10 \text{ km h}^{-1}$) with air masses coming from the valley leading to air masses stagnation and enhancement of secondary reactions (Figures from S27 to S29).

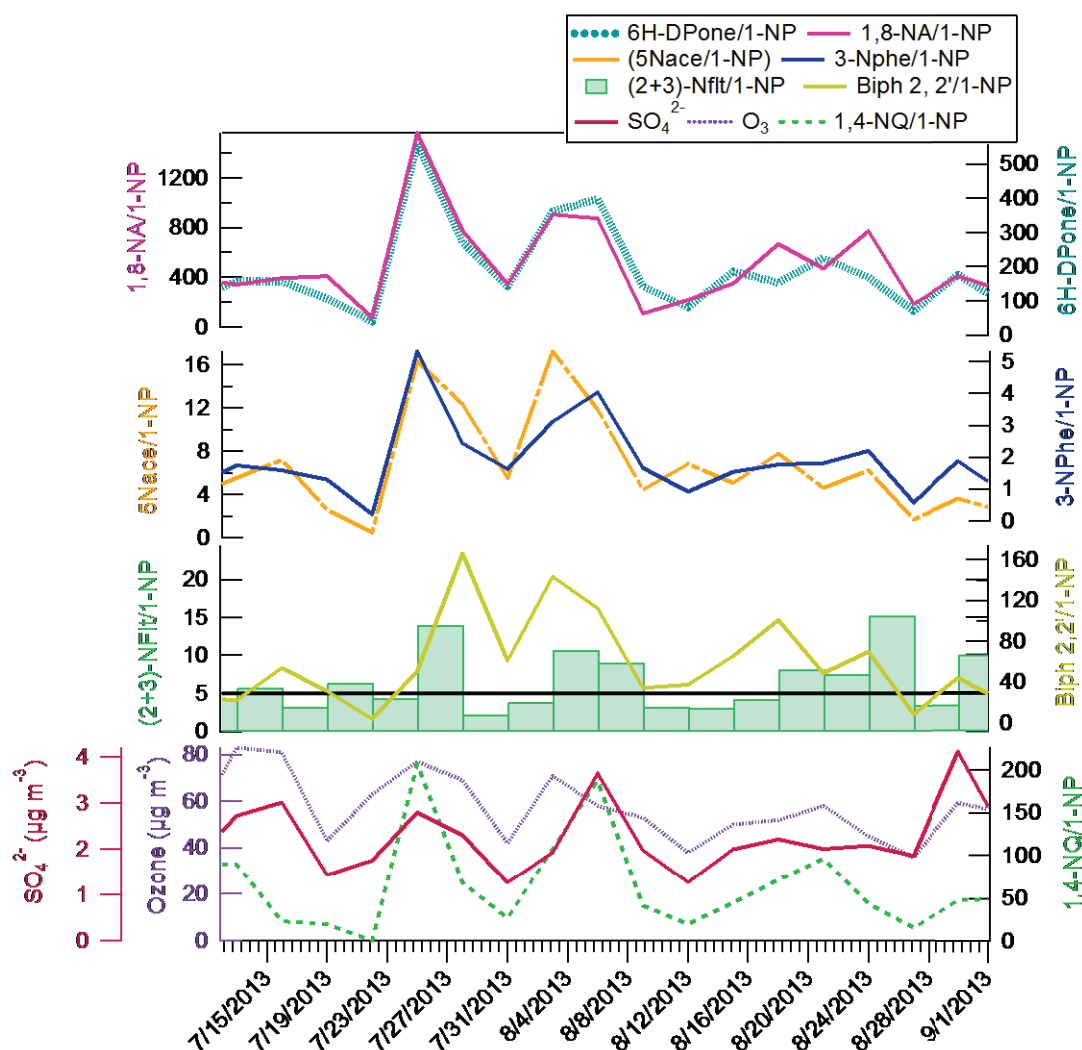


Figure 8: Temporal course of the ratios on 1-nitropyrene of 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (G+P, 6H-DPone/1-NP), 1,8-naphthalic anhydride (G+P, 1,8NA/1-NP), 5-nitroacenaphthene (G+P, 5Nace/1-NP), 3-nitrophenanthrene (G+P, 3-Nphe/1-NP), biphenyl-2,2-dicarboxaldehyde (G, Biph 2,2'/1-NP), (2+3)-nitrofluoranthene (G+P, (2+3)-Nft/1-NP), 1,4-naphthoquinone (G+P, 1,4-NQ/1-NP), together with O_3 and SO_4^{2-} at the urban background station of Grenoble between the 07/01 to the 09/01.

During this period (07/01-09/01), high correlation between 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one and 1,8-naphthalic anhydride (G+P, 0.88), 9,10-anthraquinone (G+P, 0.93), 3-nitrophenanthrene (G+P, 0.96) and 5-nitroacenaphthene (G+P, 0.80) were calculated ($n = 21$). Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, phthalaldehyde and 1,4-naphthoquinone were not correlated to all the identified secondary compounds and different secondary processes may be involved as gas phase, heterogeneous oxidation or SOA formation.

6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one appeared to be an interesting marker of secondary reactions because of its higher concentration in the atmosphere compared to nitro-compounds (5-

nitroacenaphthene, 50 times less abundant than 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one and 3-nitrophenanthrene, 100 times less abundant than 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one), facilitating its quantification. Low concentration of this compound was also measured for the days affected by primary emissions. Even if the 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one has been proposed to be used as a SOA phenanthrene marker (Lee et al., 2012), due to the low time resolution of our study and the lack of knowledge in the residence time of this compound in the gas phase and in the particulate phase, the determination of secondary organic aerosol formation can be only a hypothesis.

4. Conclusion

During the year 2013, highest secondary formation of NPAHs from gas phase reactions were surprisingly measured at the end of winter and the beginning of April and was consistent with increasing concentrations of NO_3^- . Correlation between NPAHs secondary sources and NO_3^- were specific to this period and not reported for the whole year. Meteorological conditions and geomorphology of Grenoble highly impacted winter NPAH and OPAH concentrations. During winter their concentrations were enhanced due to the stagnation of air masses, by low wind dispersion and thermic inversion layer. The winter period was characterized by a high contribution of primary emissions particularly with high concentration of 1-nitropyrene (traffic indicator) and levoglucosan (wood burning emissions). During a specific PM_{10} pollution event, OPAHs concentrations were dramatically enhanced indicating also the presence of secondary formation of these compounds during winter. During the warm season, ratio of OPAHs and NPAHs on 1-nitropyrene allowed us to identify and propose markers of secondary processes and identified markers were : 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, 1,8-naphthalic anhydride, 3-nitrophenanthrene, 1,4-naphthoquinone, biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, 9,10-anthraquinone, phthalaldehyde, 1,2-naphthoquinone and 5-nitroacenaphthene. 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one appeared to be a good marker of these secondary processes due to its high concentration in the atmosphere and its lower abundance the days affected by primary emissions.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the French Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy (MEDDE) and the French Ministry of Research for their financial support. This work was done as part of the LCSQA activities (French Central Laboratory for Air Quality Monitoring). Authors thank Air Rhône-Alpes for samplings and air quality data, Nadine Guillaumet and Noémie Nuttens for PAH analysis and Nathalie Bocquet and Robin Aujay for sample preparation.

REFERENCES

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionization, *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1121, p. 106-113.

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, *Science of The Total Environment*, 2007, vol. 384, p. 280 - 292.

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. and Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning, *Atmospheric Environment*, 2008a, vol. 42, p. 43-54.

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. and Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: Particle size distribution, *Atmospheric Environment*, 2008b, vol. 42, p. 55- 64.

Albinet A., Nalin F., Tomaz S., Beaumont J. and Lestremau F., A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, vol. 406, p. 3131-3148.

Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M., Ramdahl T. and Pitts Jr.J.N., The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x, *Atmospheric Environment* (1967), 1986, vol. 20, p. 2339-2345.

Arey J., Zielinska B., Atkinson R. and Aschmann S.M., Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1989, vol. 21, p. 775-799.

Aschmann S.M., Arey J. and Atkinson R., Study of the atmospheric chemistry of 2-formylcinnamaldehyde, *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 117, p. 7876-7886.

Atkinson R., Arey J., Zielinska B. and Aschmann S.M., Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1990, vol. 22, p. 999-1014.

Atkinson R. and Arey J., Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environmental Health and Perspectives*, 1994, vol. 102, p. 117-126.

Atkinson R. and Arey J., Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ Radicals, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, vol. 27, p. 15-40.

Bamford H.A. and Baker J.E., Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 2077-2091.

Bandowe B.A.M., Meusel H., Huang R., Ho K., Cao J., Hoffmann T. and Wilcke W., PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment, *Science of The Total Environment*, 2014, vol. 473-474, p. 77-87.

Bayona J.M., Markides K.E. and Lee M.L., Characterization of polar polycyclic aromatic compounds in a heavy-duty diesel exhaust particulate by capillary column gas chromatography and high-resolution mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 1988, vol. 22, p. 1440-1447.

Bruns E.A., Krapf M., Orasche J., Huang Y., Zimmermann R., Drinovec L., Mocnik G., El-Haddad I., Slowik J.G., Dommen J., Baltensperger U. and Prévôt A.S.H., Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol.15, p. 2825-2841.

Bunce N.J., Liu L. and Zhu J., Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2252-2259.

Carrara M., Wolf J.-C. and Niessner R., Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295–523 K, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 3878-3885.

Cavalli F., Viana M., Yttri K.E., Genberg J. and Putaud J.-P., Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 79-89.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crounse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 3049-3060.

Chen Y., Zhi G., Feng Y., Tian C., Bi X., Li J. and Zhang G., Increase in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions due to briquetting: A challenge to the coal briquetting policy, *Environmental Pollution*, 2015, vol. 204, p. 58-63.

Cho A.K., Di Stefano E., You Y., Rodriguez C.E., Schmitz D.A., Kumagai Y., Miguel A.H., Eiguren-Fernandez A., Kobayashi T., Avol E. and Froines J.R., Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM_{2.5}, *Aerosol Science and Technology*, 2004, vol. 38, p. 68-81.

Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Zacchei P., Miguel A.H. and De Castro Vasconcellos P., Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 1996, vol. 101, p. 19567-19581.

CIL HAP, European interlaboratory comparison for the analysis of PAH in ambient air, 2015, <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/cil-hap-2015-rapport-provisoire>

CIL levoglucosan, Comparaison inter laboratoires organisée pour les laboratoires européens impliqués dans l'analyse du lévoglucosan et de ses isomères, 2013, (French language), <http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/comparaison-inter-laboratoires-organisee-laboratoires-europeens-impliques-analys>.

CITEPA, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Séries sectorielles et analyses étendues. CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2014, http://www.citepa.org/images/III-1_Rapports_Inventaires/secten_avril2014_sec.pdf. (French language)

Clifford G.M., Hadj-Aïssa A., Healy R.M., Mellouki A., Muñoz A., Wirtz K., Reviejo M.M., Borrás E. and Wenger J.C., The atmospheric photolysis of o-tolualdehyde, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 9646-9657.

Di Filippo P., Riccardi C., Pomata D. and Buiarelli F., Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl-derivatives associated with a size-segregated urban aerosol, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2742-2749.

Dimashki M., Harrad S. and Harrison R.M., Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities, *Atmospheric Environment*, 2000, vol. 34, p. 2459-2469.

Durant J.L., Busby Jr.W.F., Lafleur A.L., Penman B.W. and Crespi C.L., Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, *Mutation Research - Genetic Toxicology*, 1996, vol. 371, p. 123-157.

European Official Journal, Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005): L23:3–16.

Fan Z., Kamens R.M., Jianxin H.U., Zhang J. and Mcdow S., Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight, *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, p. 1358-1364.

Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C. and D'Anna B., Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 5295-5314.

Fitzpatrick E.M., Ross A.B., Bates J., Andrews G., Jones J.M., Phylaktou H., Pourkashanian M. and Williams A., Emission of oxygenated species from the combustion of pine wood and its relation to soot formation, *Process Safety and Environmental Protection*, 2007, vol. 85, p. 430-440.

Hayakawa K., Murahashi T., Akutsu K., Kanda T., Tang N., Kakimoto H., Toriba A. and Kizu R., Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne and automobile exhaust particulates, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2000, vol. 20, p. 179-190.

Huang W., Huang B., Bi X., Lin Q., Liu M., Ren Z., Zhang G., Wang X., Sheng G. and Fu J., Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs, from residential honeycomb coal briquette combustion, *Energy and Fuels*, 2013, vol. 28, p. 636-642.

Huang B., Liu M., Bi X., Chaemfa C., Ren Z., Wang X., Sheng G. and Fu J., Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China, *Atmospheric Pollution Research*, 2014, vol. 5, p. 210-218.

IARC, Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related exposures, 2010, vol. 92.

IARC, Some chemical present in industrial and consumer products, food and drinking-water, 2012, vol. 101.

IARC, Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, 2013, vol. 105.

Jaffrezo J.-L., Aymoz G., Delaval C. and Cozic J., Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in the two valleys of the French Alps, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, vol. 5, p. 2809-2821.

Jakober C.A., Riddle S.G., Robert M.A., Destailats H., Charles M.J., Green P.G. and Kleeman M.J., Quinone emissions from gasoline and diesel motor vehicles, *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, p. 4548-4554.

Jariyasopit N., McIntosh M., Zimmermann K., Arey J., Atkinson R., Cheong P.H.-Y., Carter R.G., Yu T.-W., Dashwood R.H. and Massey Simonich S.L., Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO₂, NO₃/N₂O₅, and OH radicals: Prediction, laboratory studies, and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014a, vol. 48, p. 412-419.

Jariyasopit N., Zimmermann K., Schrlau J., Arey J., Atkinson R., Yu T.-W., Dashwood R.H., Tao S. and Massey Simonich S.L., Heterogeneous reactions of particulate matter-bound PAHs and NPAHs with $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$, OH radicals, and O_3 under simulated long-range atmospheric transport conditions: reactivity and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014b, vol. 48, p. 10155-10164.

Karavalakis G., Deves G., Fontaras G., Stournas S., Samaras Z. and Bakeas E., The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles, *Fuel*, 2010, vol. 89, p. 3876-3883.

Karavalakis G., Boutsika V., Stournas S. and Bakeas E., Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions, *Science of the Total Environment*, 2011a, vol. 409, p. 738-747.

Karavalakis G., Bakeas E., Fontaras G. and Stournas S., Effect of biodiesel origin on regulated and particle-bound PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) emissions from a Euro 4 passenger car, *Energy*, 2011b, vol. 36, p. 5328-5337.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska, N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, p. 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M. and Lammel G., Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, p. 9333-9391.

Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E. and Brown R.J.C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International*, 2013, vol. 60, p. 71-80.

Kwok E.S.C., Harger W.P., Arey J. and Atkinson R., Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions, *Environmental Science and Technology*, 1994, vol. 28, p. 521-527.

Lee J. and Lane D.A., Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 4886-4893.

Lee J. and Lane D.A., Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2469-2477.

Lee J.Y., Lane D.A., Heo J.B., Yi S.-M. and Kim Y.P., Quantification and seasonal pattern of atmospheric reaction products of gas phase PAHs in $\text{PM}_{2.5}$, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 55, p. 17-25.

Lin Y., Ma Y., Qiu X., Li R., Fang Y., Wang J., Zhu Y and Hu d., Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, vol. 120, p. 7219-7228.

Liu C., Zhang P., Yang B., Wang Y. and Shu J., Kinetic studies of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbon aerosols with NO_3 radicals, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 7575-7580.

Liu Z.G., Wall J.C., Ottinger N.A. and McGuffin D., Mitigation of PAH and Nitro-PAH emissions from nonroad diesel engines, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 3662-3671.

Marino F., Cecinato A. and Siskos P.A., Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens, *Chemosphere*, 2000, vol. 40, p. 533-537.

Miet K., Le Menach K., Flaud P.-M., Budzinski H. and Villenave E., Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 837-843.

Nalin F., Golly B., Besombes J.-L., Pelletier C., Aujay R., Verlahe S., Dermigny A., Fievet A., Karoski N., Dubois P., Collet S., Favez O. and Albinet A., Chemical evolution of the aerosol emitted by wood stoves: evidence of fast oxidation processes from emission to ambient air introduction, In preparation for *Environmental Science and Technology*.

Nishino N., Arey A. and Atkinson R., 2-formylcinnamaldehyde formation yield from the OH radical-initiated reaction of Naphthalene: effect of NO₂ concentration, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8198-8204.

Oda J., Nomura S., Yasuhara A. and Shibamoto T., Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel, *Atmospheric Environment*, 2001, vol. 35, p. 4819-4827.

Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. and Holsen T.M., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *The Science of the Total Environment*, 1999, vol. 227, p. 57-67.

Panteliadis P., Hafkenscheid T., Cary B., Diapouli E., Fischer A., Favez O., Quincey P., Viana M., Hitzengerger R., Vecchi R., Saraga D., Sciare J., Jaffrezo J.-L., John A., Schwarz J., Giannoni M., Novak J., Karanasiou A., Fermo P. and Maenhaut W., ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction – instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters, *Atmospheric Measurements Techniques*, 2015, vol. 8, p. 779-792.

Paputa-Peck M.C., Marano R.S., Schuetzle D., Riley T.L., Hampton C.V., Prater T.J., Skewes L.M., Jensen T.E., Ruehle P.H., Bosch L.C. and Duncan W.P., Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection, *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, p. 1946-1954.

Pedersen D.U., Durant J.L., Taghizadeh K., Hemond H.F., Lafleur A.L. and Cass G.R., Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 9547-9560.

Petit J.-E., Favez O., Amodeo T., Canonaco F., Albinet A., Sciare J. and Ockler A., ZEFIR: a new integrated tool for wind sector apportionment, EAC poster presentation, 2015.

Perraudin E., Budzinski H. and Villenave E., Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles, *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, p. 6005-6017.

Ravindra K., Sokhi R. and Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 2895-2921.

Reisen F. and Arey J., Reactions of hydroxy radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene, *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, p. 4302-4311.

Ringuet J., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et Albinet A., Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012a, vol. 12, p. 8877-8887.

Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants, *Atmospheric Environment*, 2012b, vol. 61, p. 15-22.

Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. and Villenave E., Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France), *Science of The Total Environment*, 2012c, vol. 437, p. 297-305.

Rosenkranz H.S. and Mermelstein R., The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis Reviews*, 1985, vol. 3, no 2, p. 221-272.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R. and Arey J., Products of the gas phase OH and NO₃ radical initiated reactions of naphthalene, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 3173-3179.

Sauret-Szczepanski N. and Lane D.A., Smog chamber study of acenaphthene: gas/particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, vol. 24, p. 161-172.

Shakya K.M. and Griffin R.J., Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 8134-8139.

Shen H., Huang Y., Wang R., Zhu D., Li W., Shen G., Wang B., Zhang Y., Chen Y., Lu Y., Chen H., Li T., Sun K., Li B., Liu W., Liu J. and Tao S., Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 6415-6424.

Sidhu S., Gullett B., Striebich R., Klosterman J., Contreras J. and DeVito M., Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 801-811.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M. and Robinson A.L., Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8773-8781.

Tomaz S., Perraudin E., Villenave E. and Albinet A., One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs at an urban site of Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning and cancer risk estimation, in preparation for *Science of the Total Environment*, 2016.

US EPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Gulf Coastline, 2011
<http://www.epa.gov/bpspill/pahs.html>

Waked A., Favez O., Alleman L.Y., Piot C., Petit J.-E., Delaunay T., Verlinden E., Golly B., Besombes J.-L., Jaffrezo J.-L. and Leoz-Garziandia E., Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 3325-3346.

Wang H., Hasegawa K. and Kagaya S., Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions, *Chemosphere*, 1999, vol. 39, p. 1923-1936.

Wang L., Atkinson R. and Arey J., Dicarbonyl products of the OH-radical initiated reactions of naphthalene and the C1- and C2-alkylnaphthalene, *Environmental Science and Technology*, 2007a, vol. 41, p. 2803-2810.

Wang L., Atkinson R. and Arey J., Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene, *Atmospheric Environment*, 2007b, vol. 41, p. 2025-2035.

Wang W., Jing L., Wang B., Zhang D.P., Zhang H.W., Wang D.Q., Yang Y., Zhao J., Sun Y.F., Bi X.H., Wang X.T. and Feng J.L., Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon pollution during the Shanghai World Expo 2010, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 89, p. 242-248.

Wei C., Han Y., Bandowe B.A.M., Cao J., Huang R.-J., Ni H., Tian J. and Wilcke W., Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China, *Science of the Total Environment*, 2015a, vol. 505, p. 814-822.

Yuan B., Hu W.W., Wang M., Chen W.T., Lu S.H., Zheng L.M. and Hu M., VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 8815-8832.

Zhang Y., Yang B., Meng J., Gao S., Dong X. and Shu J., Homogeneous and heterogeneous reactions of phenanthrene with ozone, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 697-702.

Zhang Y., Yang B., Gan J., Liu C., Shu X. and Shu J., Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 2515-2521.

Zielinska B., Arey J., Atkinson R. and Winer A.M., The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California, *Atmospheric Environment*, 1989, vol. 23, p. 223-229.

Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J.D., Withney K. and Lawson D.R., Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2004, vol. 54, p. 1138-1150.

Supplementary Material

Chemistry and sources of oxy-PAHS and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)

Sophie Tomaz^{a,b,c}, Jean-Luc Jaffrezo^d, Olivier Favez^c, Emilie Perraudin^{a,b}, Eric Villenave^{a,b} and Alexandre Albinet^{c}*

^aUniversité de Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^bCNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

^cInstitut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France

^dLaboratoire de Glaciologie et Géophysiques of Environnement (LGGE), Université de Grenoble, St Martin d'Hères, France

Table S1: List of the chemical, solvent and gas used and their characteristics.

Compounds	Supplier	Purity
PAHs		
Naphthalene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
1-Methylnaphthalene	Dr. Ehrenstorfer	98.3 %
2-Methylnaphthalene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Acenaphthylene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Acenaphthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Fluorene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Phenanthrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Anthracene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
2-Methylfluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	96.5 %
Pyrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benz[a]anthracene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Chrysene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Retene	BCP instruments	99.5 %
Benzo[e]pyrene	Dr. Ehrenstorfer	98.7 %
Benzo[j]fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	98.0 %
Benzo[b]fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benzo[k]fluoranthene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benzo[a]pyrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Dibenz[a,h]anthracene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Benzo[g,h,i]perylene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Coronene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
6-methylchrysene	Supelco	99 %
OPAHs		
1,2-Naphthalic anhydride	ABCR	98 %
1,2-Naphthoquinone	Sigma-Aldrich	97 %
1,4-Anthraquinone	Chiron	97.8 %
1,4-Chrysenequinone	Chiron	99 %
1,4-Naphthoquinone	Sigma-Aldrich	97 %
1,8-Naphthalic anhydride	Sigma-Aldrich	98 %
1-Acenaphthenone	ABCR	98 %
1-Naphthaldehyde	Sigma-Aldrich	95 %
1-Pyrene carboxaldehyde	Sigma-Aldrich	99 %
2,3-Naphthalene dicarboxylic anhydride	ABCR	95 %
(E)-2-Formylcinnamaldehyde	Santai Labs	99 %
2-Methylantraquinone	Sigma-Aldrich	> 95 %
2-Nitro-9-Fluorenone	Sigma-Aldrich	99 %
Biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde	ABCR	97 %
6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-one	Syntheval	97 %
9,10-Anthraquinone	Acros Organics	98 %
9,10-Phenanthrenequinone	Sigma-Aldrich	> 99 %
9-Fluorenone	Acros Organics	> 99 %
9-Phenanthrene carboxaldehyde	Sigma-Aldrich	97 %
Aceanthrenequinone	Sigma-Aldrich	96 %
Acenaphthenequinone	Sigma-Aldrich	> 90 %
Anthrone	Acros Organics	98 %
Benz[a]anthracene-7,12-dione	Acros Organics	99 %
Benzanthrone	Acros Organics	99 %
Benzo[a]fluorenone	Chiron	99.9 %
Benzo[b]fluorenone	Chiron	99.8 %
Benzophenone	Sigma-Aldrich	99 %
Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde	ABCR	97 %
Phthaldialdehyde	Sigma-Aldrich	> 99 %
Phthalic anhydride	Sigma-Aldrich	> 99 %
Xanthone	Sigma-Aldrich	97 %

Table S1 (continued)

Compounds	Supplier	Purity
NPAHs		
1,3-Dinitropyrene	Chiron	95.6 %
1,5-Dinitronaphthalene	Chiron	99.7 %
1,6-Dinitropyrene	Chiron	96.3 %
1,8-Dinitropyrene	Chiron	99.9 %
1-Methyl-4-nitronaphthalene	Chiron	> 99 %
1-Methyl-5-nitronaphthalene	Chiron	> 99.5 %
1-Methyl-6-nitronaphthalene	Chiron	> 99 %
1-Nitrobenzo[e]pyrene	Chiron	99.6 %
1-Nitronaphthalene	Chiron	99.9 %
1-Nitropyrene	Chiron	99 %
2-Methyl-1-nitronaphthalene	Chiron	> 99.5 %
2-Methyl-4-nitronaphthalene	Chiron	> 99 %
2-Nitroanthracene	Chiron	99.8 %
2-Nitrobiphenyl	Chiron	> 99 %
2-Nitrodibenzothiophene	Sigma-Aldrich	99 %
2-Nitrofluoranthene	Chiron	> 99 %
2-Nitrofluorene	Acros Organics	99 %
2-Nitronaphthalene	Chiron	99 %
2-Nitropyrene	Chiron	99.9 %
3-Nitrobenzo[e]pyrene	Chiron	95 %
3-Nitrobiphenyl	Sigma-Aldrich	99 %
3-Nitrodibenzofuran	Sigma-Aldrich	99 %
3-Nitrofluoranthene	Acros Organics	99 %
3-Nitrophenanthrene	Dr. Ehrenstorfer	99.7 %
4-Nitropyrene	Chiron	99.8 %
5-Nitroacenaphthene	Dr. Ehrenstorfer	90 %
6-Nitrobenzo[a]pyrene	Chiron	95 %
6-Nitrochrysene	Acros Organics	99 %
7-Nitrobenz[a]anthracene	AccuStandard	99 %
9-Methyl-10-nitroanthracene	Chiron	99 %
9-Nitroanthracene	Chiron	97.0 %
9-Nitrophenanthrene	Dr. Ehrenstorfer	99.5 %
Deuterated NPAHs and OPAHs		
1,4-Naphthoquinone-d6	C/D/N isotopes	> 99 %
1-Nitronaphthalene-d7	C/D/N isotopes	> 99 %
1-Nitropyrene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
2-Nitrobiphenyl-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
2-Nitrofluorene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
3-Nitrofluoranthene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
6-Nitrochrysene-d11	C/D/N isotopes	> 99 %
9-Fluorenone-d8	C/D/N isotopes	> 99 %
9-Nitroanthracene-d9	C/D/N isotopes	> 99 %
Anthraquinone-d8	C/D/N isotopes	> 99 %
Solvents		
Acetone	Sigma-Aldrich	> 99.9 %
Acetonitrile	VWR	> 99.9 %
Dichloromethane	VWR	> 99.8 %
Pentane	Sigma-Aldrich	> 99 %
Gases		
Helium	Air liquide	99.9999 %
Nitrogen	Air liquide	99.9999 %
Methane	Air liquide	99.9995 %

Analytical procedure

Extraction

PUF were extracted with acetone using ASE 350, Thermo. Extraction program was as follow: two acetone cycles at 80 °C under 100 bars with a previous 5 min heat time and a static time of 15 min. After extraction, extracts were reconstituted under a gentle stream of nitrogen (Zymark, Turbovap II) to a volume of 200 µL and then adjusted to 2 mL with acetonitrile. Extracts were then divided in two parts by weighting and respectively dedicated for PAH analysis by UPLC/UV-Fluorescence and NPAH/OPAH analysis by GC/NICI/MS.

DA-80 filters were cut into punches (Ø=47 mm) for PAH and NPAH/OPAH analysis. A punch of a filter was used for PAH analysis and were extracted with dichloromethane using ASE 200, Thermo, using the following program: three cycles at 120 °C, under 140 bars with a pre-heat time of 6 min and a 6 min static time. Extracts were then blow down under a gentle stream of nitrogen (Zymark, Turbovap II) and redissolved in acetonitrile for the UPLC/UV-Fluorescence analysis.

Another punch filter (Ø=47 mm) was used for NPAH and OPAH analysis. Punch filters were extracted using QuEChERS-like procedure described elsewhere (Albinet et al., 2014, Tomaz et al., 2016). Punches were extracted using acetonitrile (7 mL) in centrifuge glass tubes using a Multi-tube Vortexer (DVX-2500 Multi Tube Vortexer, VWR) during 1.5 min. After extraction, samples were centrifuged for 5 min at 4500 rpm (Sigma 3-16 PK centrifuge). The extract was concentrated near to dryness under a gentle nitrogen stream. Reduced extracts were then dissolved in dichloromethane (100-200 µL).

Before NPAHs and OPAHs analysis by GC/NICI/MS, extracts were purified using silica SPE cartridge (SiOH chromabond, Machrey Nagel, 3 mL, 500 mg) with a first elution of pentane (1 mL discarded) and then the collection of eluted extract with 9 mL of 65/35 (v/v) pentane-DCM. Purified extracts were then blown down near to dryness under a gentle stream of nitrogen and then reconstituted in 100 to 400 µL of ACN (depending on the potential concentration of targeted compounds in the extracts).

PAH Analysis

PAHs were analyzed using UPLC/UV-Fluorescence (Thermo Scientific, Dionex Ultimate 3000) equipped with a C18 UPLC column (Zorbax Eclipse PAH, 2.1 mm x 150 mm x 1.8 µm). Elution gradient (0.42 mL min⁻¹) was as follows: 40/60 (v/v) ACN/H₂O for 0 to 0.9 min, followed by an increase gradient to reach 100/0 (v/v) ACN/H₂O at 21.0 min and then hold until 29.5. PAHs were quantified using external standard solution calibration ranging from 1 ng mL⁻¹ to 500 ng mL⁻¹. 6-methylchrysene was used as standard extraction recovery control and added to each samples before extraction (10 µL on filters and 20 µL on PUF of a solution of 1 ng µL⁻¹).

Table S2: List of PAHs quantified, UV-Fluorescence detection parameters, instrumental LOQs.

<i>Compounds</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>Internal standard</i>	<i>λ excitation (nm)</i>	<i>λ emission (nm)</i>	<i>Instrumental LOQ (ng mL⁻¹)</i>
1-Methylnaphthalene	1-MN		280	324	1
2-Methylnaphthalene	2-MN		280	324	1
Acenaphthene	Ace		280	324	1
Fluorene	Fluo		280	324	1
Phenanthrene	Phe		250	352	1
Anthracene	Anth		252	400	1
Fluoranthene	Flt		288	462	1
2-Methylfluoranthene	2-MFlt		272	392	1
Pyrene	Pyr		272	392	1
Benz[a]anthracene	B[a]A	6-methylchrysene	275	380	1
Chrysene	Chry		275	380	1
Retene	Ret		275	380	1
Benzo[e]pyrene	B[e]P		261	415	1
Benzo[j]fluoranthene	B[j]F		319	504	1
Benzo[b]fluoranthene	B[b]F		261	415	1
Benzo[k]fluoranthene	B[k]F		300	404	1
Benzo[a]pyrene	B[a]P		300	404	1
Dibenz[a,h]anthracene	D[a,h]A		300	420	1
Benzo[g,h,i]perylene	B[g,h,i]P		300	420	1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	In[1,2,3-c,d]P		300	500	1
Coronene	Cor		300	440	1

NPAH and OPAH Analysis

NPAHs and OPAHs were analyzed by GC/NICI/MS (Agilent 7890A GC coupled to 5975C MS) (Albinet et al., 2014). 1 μL of the extract was injected on in the pulsed splitless mode (30 psi). The column used was an Optima-5MS Accent column (30m x 250 μm x 0.25 μm) working in a gradient temperature as follows: 70 $^{\circ}\text{C}$ during 5.1 min then increased to 190 $^{\circ}\text{C}$ at 45 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ followed by an increase of 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ until reaching 320 $^{\circ}\text{C}$ and hold 5 min at an He flow set at 1.5 mL min^{-1} during all the analysis. The transfer line temperature was set at 320 $^{\circ}\text{C}$. MS source and quad temperatures were set at 150 $^{\circ}\text{C}$. Ionization was performed using methane (2.5 mL min^{-1}) and the quad was running on the selected ion monitoring mode (SIM). Quantification of OPAHs and NPAHs was performed by internal standard calibration using deuterated compounds.

Surrogate deuterated compounds (2 deuterated OPAHs and 7 deuterated NPAHs) were added to each samples before extraction (PUF: 100 μL of a solution of 1 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ for NPAH and 5 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ for OPAH ; filters: 5 μL of a solution of 1 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ for NPAH and OPAH) and were used as surrogate to quantify OPAH and NPAH in the samples (Tables S3, S4). Internal deuterated compounds (9-fluorenone-d8 and 1-nitropyrene-d9) were added to each extracts before analysis (5 μL of a solution of 1 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ for particulate phase measurements and 15 to 30 μL of a solution of 1 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ for gas measurements) to quantify the surrogate recovery in the samples.

Table S3: List of OPAHs and oxygenated compounds quantified, selected monitored ions, instrumental LOQs by GC/NICI/MS.

<i>Compounds</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Dwell time (s)</i>	<i>Deuterated surrogate standards</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Instrumental LOQ (pg injected)</i>
Phthaldialdehyde	Pht	134	0.06	1,4-Naphthoquinone-d6	164	0.01
1,4-Naphthoquinone	1,4-NQ	158	0.06			0.01
1-Naphthaldehyde	1-Nay	156	0.10			0.07
Phthalic anhydride	PhtA	148	0.06	9,10-Anthraquinone-d8	216	0.02
2-Formyl-trans-cinnamaldehyde	2-FCin	160	0.10			0.04
1,2-Naphthoquinone	1,2-NQ	158	0.10			4.58
Benzophenone	Bzophe	182	0.10			0.36
1-Acenaphthenone	1-Aceone	168	0.10			0.13
9-Fluorenone-d8		188	0.10			-
9-Fluorenone	9-Fluo	180	0.10			0.04
Naphthalic-1,2-anhydride	1,2-NA	198	0.04			0.03
Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde	Biph 2,2'	210	0.04			0.02
Xanthone	Xanth	196	0.04			0.70
Acenaphthenequinone	AceQ	182	0.04			0.11
2,3-Naphthalenedicarboxylic anhydride	2,3-NA	198	0.03			0.18
Anthrone	Anthro	194	0.03			1.48
6H-Dibenzo[b,d]pyrene-6-one	6H-DPone	196	0.03			1.75
9,10-Anthraquinone	9,10-ANQ	208	0.03			0.01
Naphthalic-1,8-anhydride	1,8-NA	198	0.03			0.02
1,4-Anthraquinone	1,4-ANQ	208	0.03			0.15
Biphenyl-4,4'-dicarboxaldehyde	Biph 4,4'	210	0.03			0.04
2-Methylanthraquinone	2-MANQ	222	0.04			0.11
9-Phenanthrene carboxaldehyde	9-PheCar	206	0.04			0.04
9,10-Phenanthrenequinone	9,10-PQ	208	0.06			2.38
2-Nitro-9-fluorenone	2N9fluo	225	0.06			0.10
Benzo[a]fluorenone	BaFone	230	0.10			0.03
Benzo[b]fluorenone	BbFone	230	0.10			0.12
Benzanthrone	Bzone	230	0.10			0.07
1-Pyrene carboxaldehyde	1-PyrCar	230	0.10			0.06
Aceanthrenequinone	AceanQ	232	0.06			0.51
Benz[a]anthracene-7,12-dione	B-7,12-D	258	0.06			0.15
1,4-Chrysenequinone	1,4-CHRQ	258	0.06			2.43

Table S4: List of NPAHs quantified, selected monitored ions, instrumental LOQs by GC/NICI/MS.

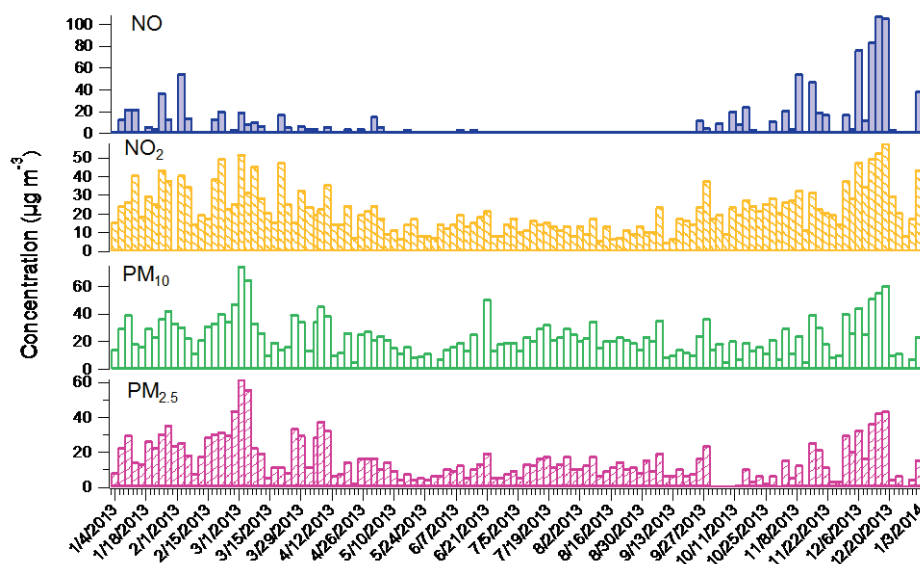
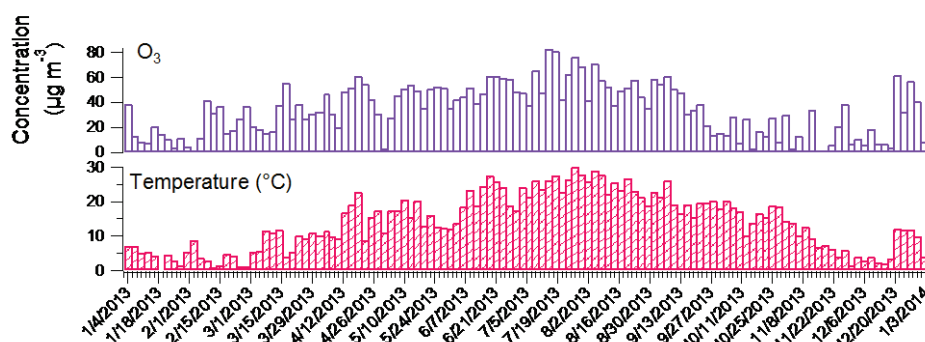
<i>Compounds</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Dwell time (s)</i>	<i>Deuterated surrogate standards</i>	<i>Monitored ions (m/z)</i>	<i>Instrumental LOQ (pg injected)</i>
1-Nitronaphthalene	1-NN	173	0.10			0.01
2-Methyl-1-Nitronaphthalene + 1-Methyl-5-Nitronaphthalene ^a	2-M1NN + 1-M5NN	187	0.10			0.003
2-Nitronaphthalene	2-NN	173	0.10	1-Nitronaphthalene-d7	180	0.02
2-Methyl-4-Nitronaphthalene	2-M4NN	187	0.10			0.02
1-Methyl-4-Nitronaphthalene	1-M4NN	187	0.10			0.07
1-Methyl-6-Nitronaphthalene	1-M6NN	187	0.10			0.09
1,5-Dinitronaphthalene	1,5-DNN	218	0.03			0.04
2-Nitrobiphenyl	2-Nbi	199	0.10	2-Nitrobiphenyl-d9	208	0.01
3-Nitrobiphenyl	3-Nbi	199	0.04			0.02
3-Nitrodibenzofuran	3-NDibf	213	0.03			0.27
5-Nitroacenaphthene	5-NAce	199	0.03			0.07
2-Nitrofluorene	2-NF	211	0.04	2-Nitrofluorene-d9	220	0.04
9-Nitroanthracene	9-NA	223	0.04	9-Nitroanthracene-d9	232	0.07
9-Nitrophenanthrene	9-NPhe	223	0.06			0.05
2-Nitrodibenzothiophene	2-NDithio	229	0.06			0.06
3-Nitrophenanthrene	3-NPhe	223	0.06			0.05
2-Nitroanthracene	2-NA	223	0.06			0.17
9-Methyl-10-nitroanthracene	9-M10NA	237	0.10			0.05
2-Nitrofluoranthene ^b	2-NFIt	247	0.06	3-Nitrofluoranthene-d9	256	0.09
3-Nitrofluoranthene ^b	3-NFIt	247	0.06			0.09
4-Nitropyrene	4-NP	247	0.06			0.06
1-Nitropyrene-d9		256	0.06			-
1-Nitropyrene	1-NP	247	0.06			0.09
2-Nitropyrene	2-NP	247	0.06			0.61
7-Nitrobenz[a]anthracene	7-NBaA	273	0.08	6-Nitrochrysene-d11	284	0.08
6-Nitrochrysene	6-NChry	273	0.08			0.05
1,3-Dinitropyrene	1,3-DNP	292	0.25			0.33
1,6-Dinitropyrene	1,6-DNP	292	0.25			0.19
1,8-Dinitropyrene	1,8-DNP	292	0.25			0.19
1-Nitrobenzo[e]pyrene	1-NBeP	297	0.25			0.07
6-Nitrobenzo[a]pyrene	6-NBaP	297	0.25			0.07
3-Nitrobenzo[e]pyrene	3-NBeP	297	0.25			0.24

^a 2-M1NN et 1-M5NN are not separated with the column used (phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane)

^b 2-NFIt et 3-NFIt are not separated with the column used (phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane).



Figure S1 : Map of France and the location of Grenoble.

Figure S2: Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) of NO, NO₂, PM₁₀ and PM_{2.5} during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.Figure S3: Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) of O₃, and the temperature ($^{\circ}\text{C}$) during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

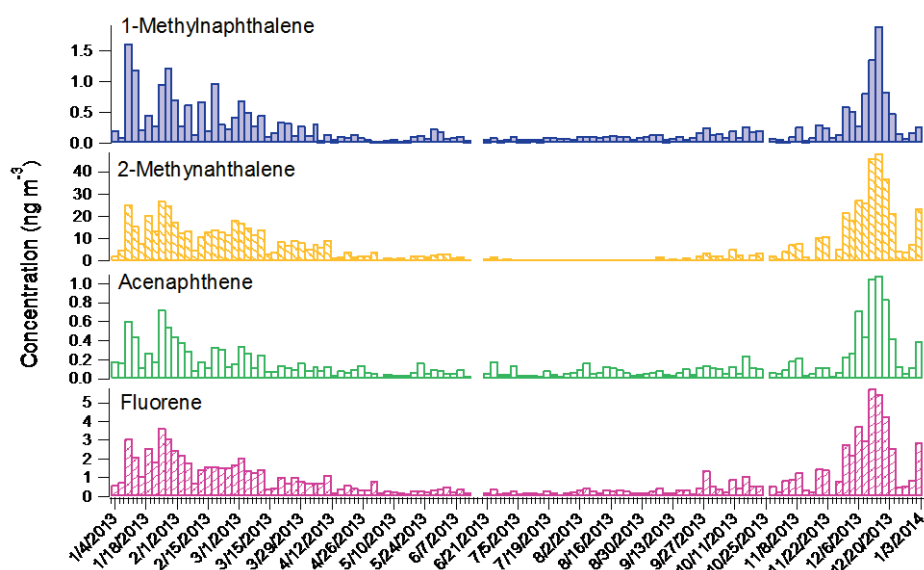


Figure S4: Concentrations (ng m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, acenaphthene and fluorene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

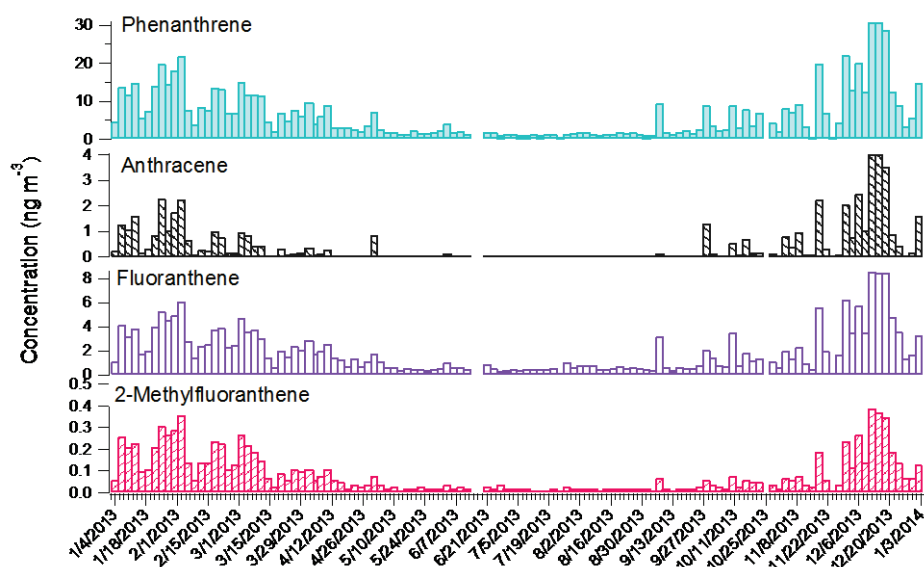


Figure S5: Concentrations (ng m⁻³) in both gaseous and particulate phases of phenanthrene, anthracene, fluoranthene and 2-methylfluoranthene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

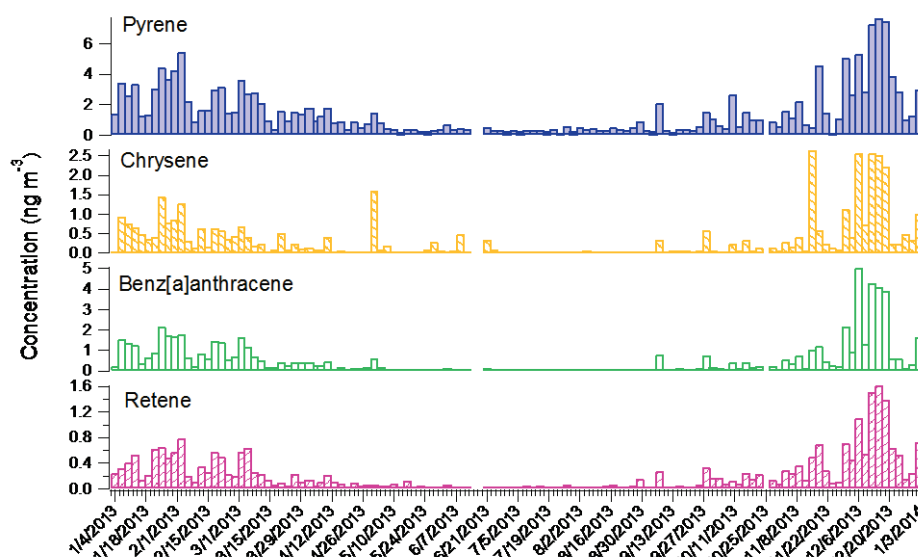


Figure S6: Concentrations (ng m⁻³) in both gaseous and particulate phases of pyrene, chrysene, benz[a]anthracene and retene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

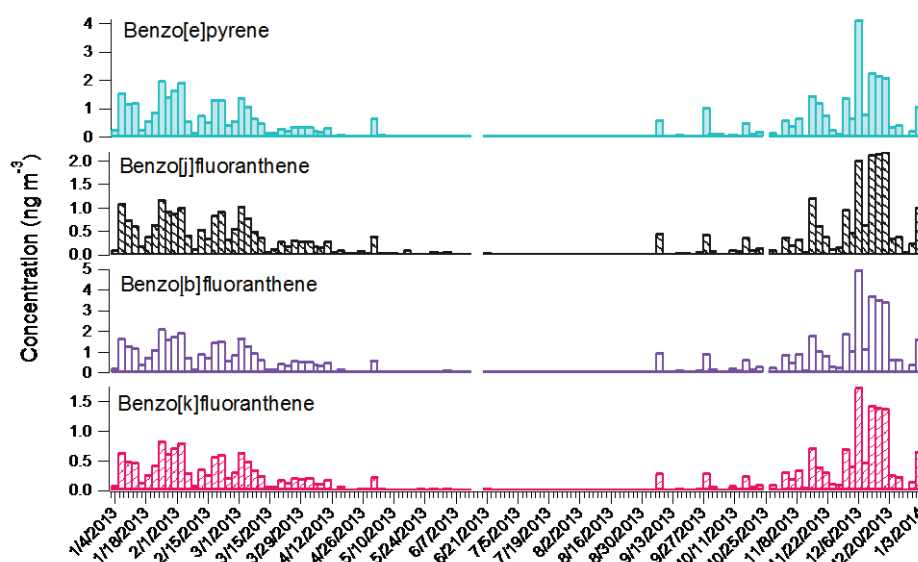


Figure S7: Concentrations (ng m⁻³) in both gaseous and particulate phases of benzo[e]pyrene, benzo[j]fluoranthene, benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

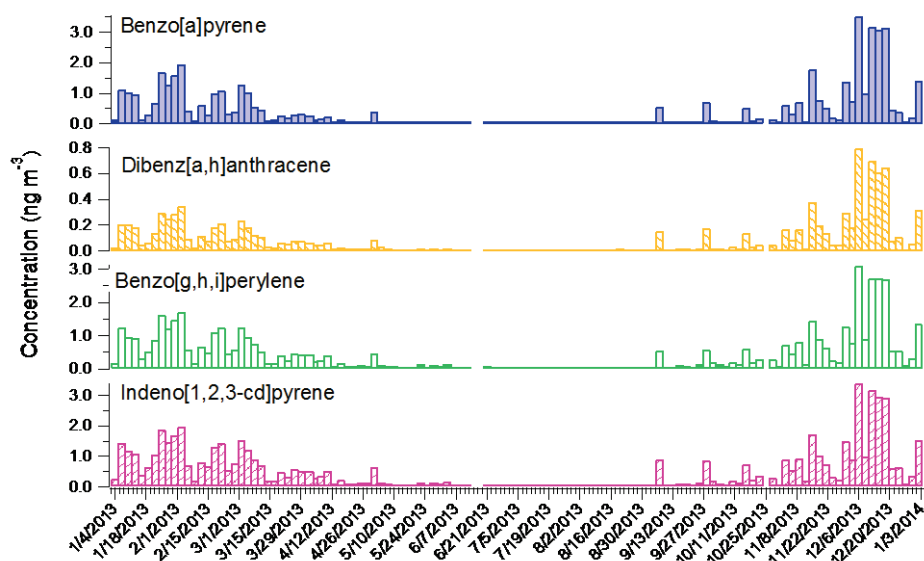


Figure S8: Concentrations (ng m^{-3}) in both gaseous and particulate phases of benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene and indeno[1,2,3-cd]pyrene during 2013 ($n=123$) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

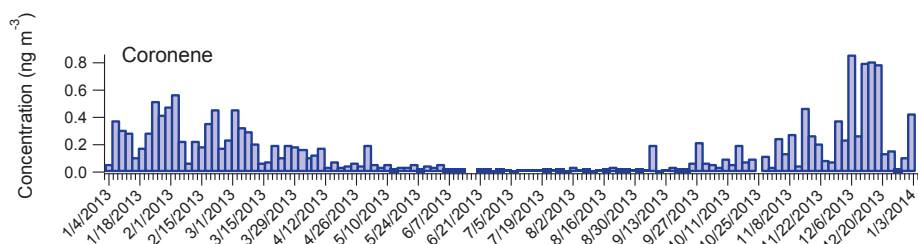


Figure S9: Concentrations (ng m^{-3}) in both gaseous and particulate phases of coronene during 2013 ($n=123$) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

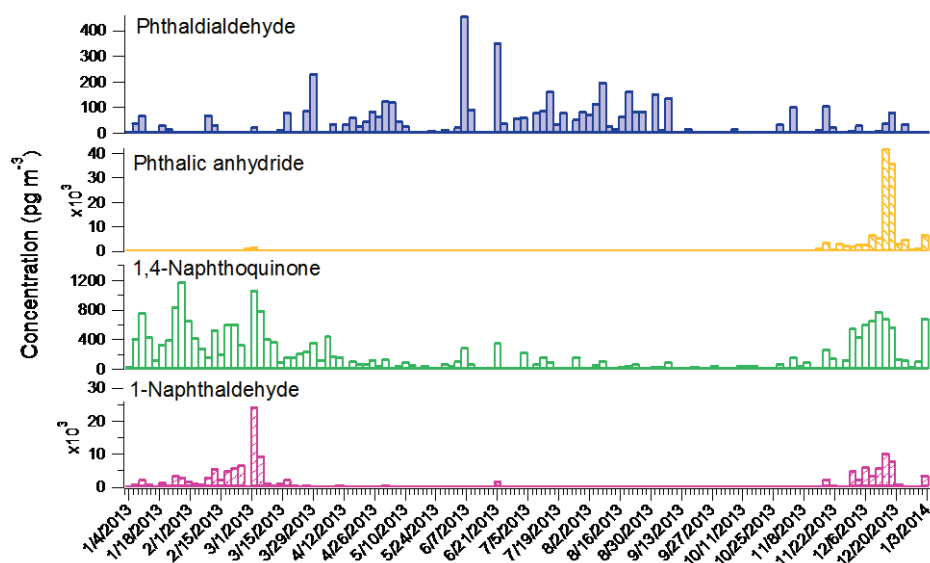


Figure S10: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of phthaldialdehyde, phthalic anhydride, 1,4-naphthoquinone and 1-naphthaldehyde during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

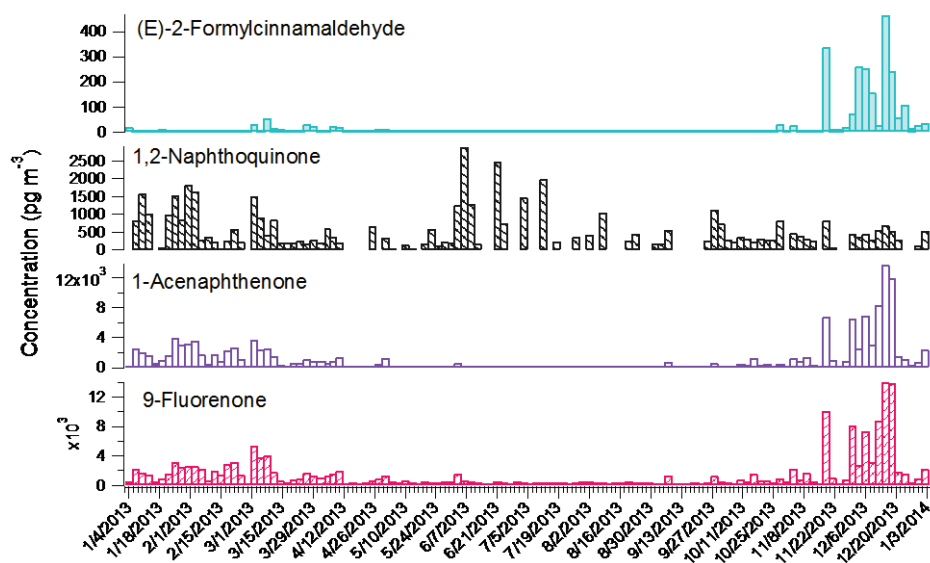


Figure S11: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of (E)-2-formylcinnamaldehyde, 1-acenaphthenone, 9-fluorenone and only in gaseous phase for 1,2-naphthoquinone during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

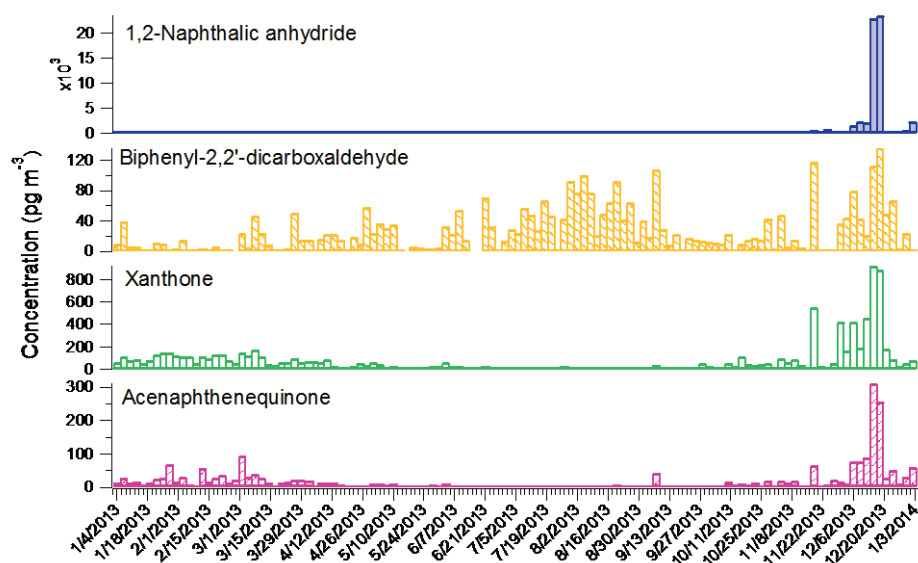


Figure S12: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of xanthone and acenaphthenequinone, in gaseous phase only for biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde, and in particulate phase only for 1,2-naphthalic anhydride, during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

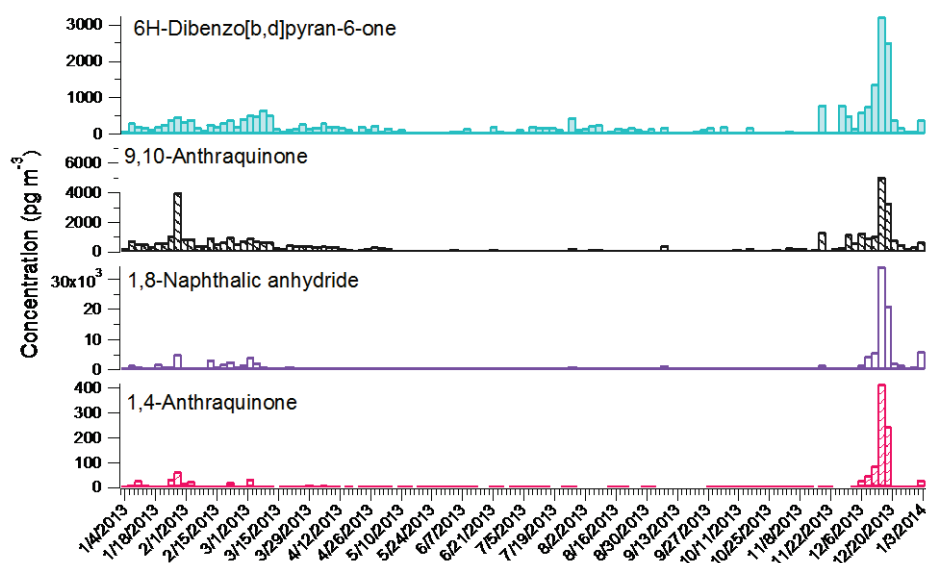


Figure S13: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, 9,10-anthraquinone, 1,8-naphthalic anhydride and 1,4-anthraquinone during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

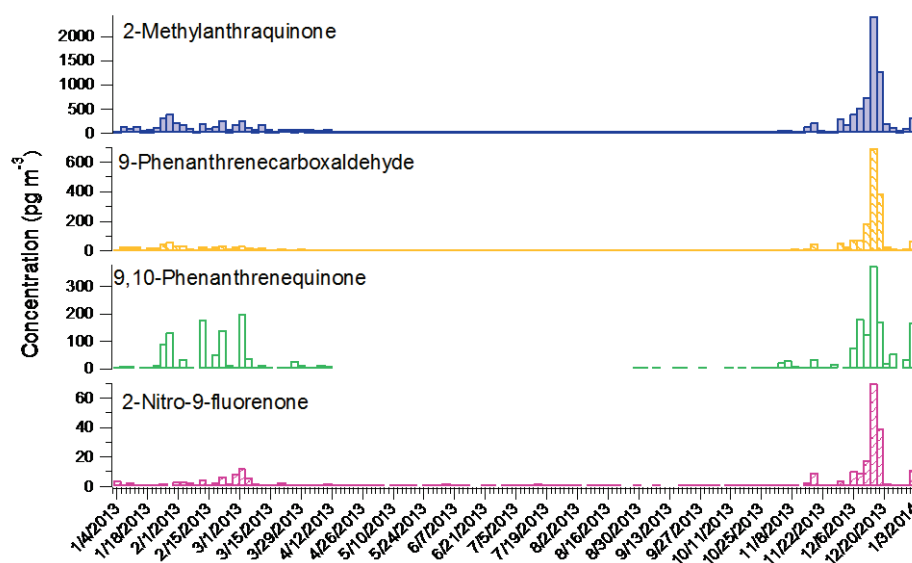


Figure S14: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 2-methylantraquinone, 9-phenanthrenecarboxaldehyde, 9,10-phenanthrenequinone and 2-nitro-9-fluorenone during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

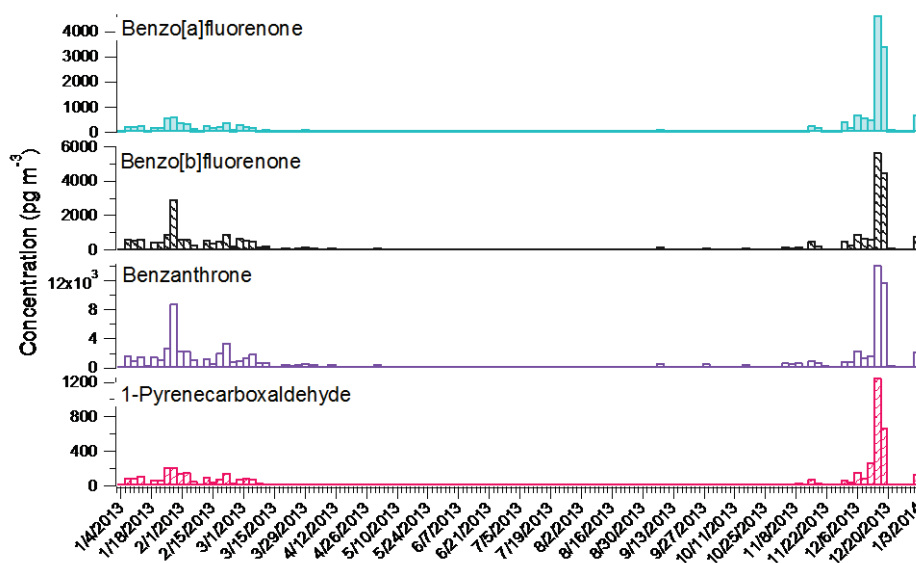


Figure S15: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of benzo[a]fluorenone, benzo[b]fluorenone, 1-pyrenecarboxaldehyde and only in particulate phase for benzanthrone during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

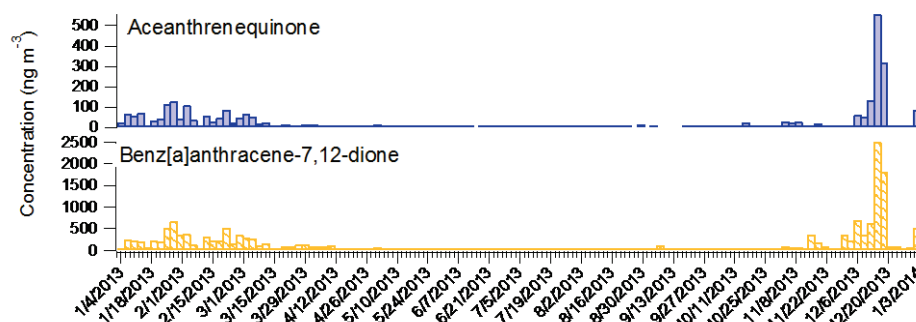


Figure S16: Concentrations (pg m^{-3}) in both gaseous and particulate phases of aceanthrenequinone and benz[a]anthracene-7,12-dione during 2013 ($n=123$) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

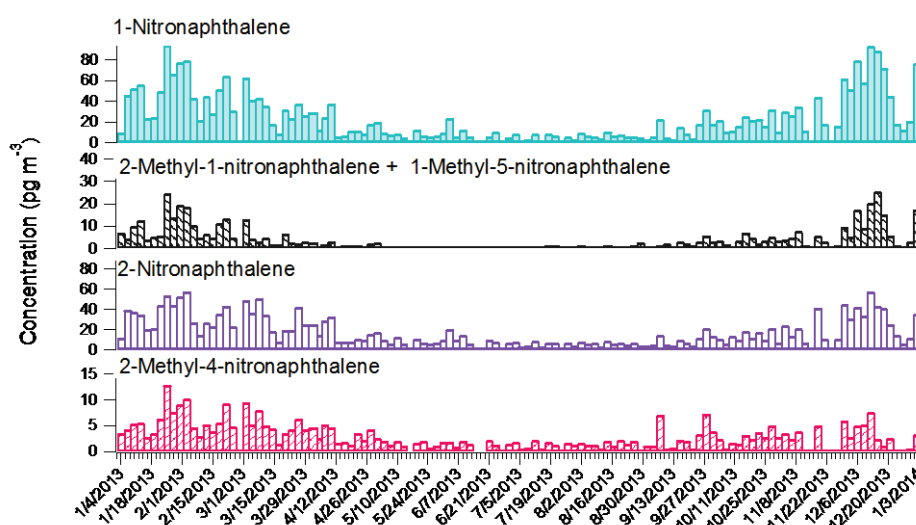


Figure S17: Concentrations (pg m^{-3}) in both gaseous and particulate phases of 1-nitronaphthalene, 2-methyl-1-nitronaphthalene+1-methyl-5-nitronaphthalene, 2-nitronaphthalene and 2-methyl-4-nitronaphthalene during 2013 ($n=123$) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

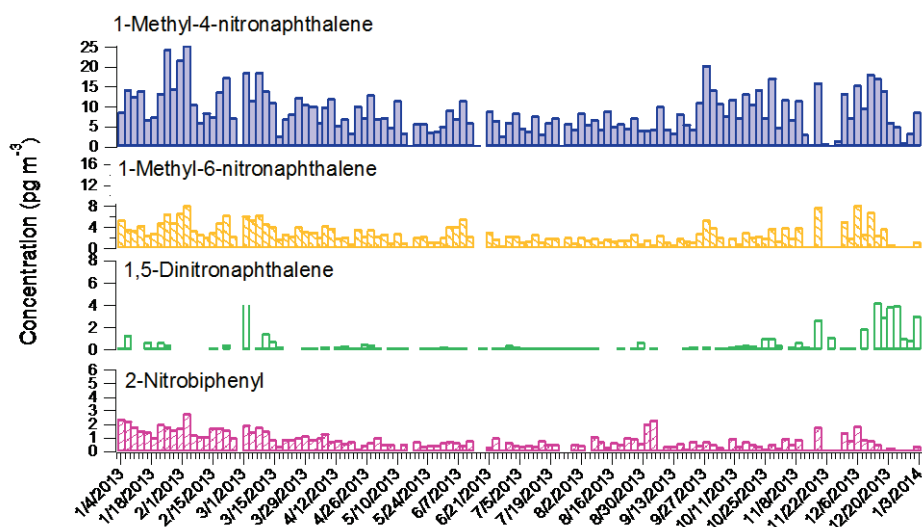


Figure S18: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 1-methyl-4-nitronaphthalene, 1-methyl-6-nitronaphthalene, 1,5-dinitronaphthalene and only in gaseous phase for 2-nitrobiphenyl during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

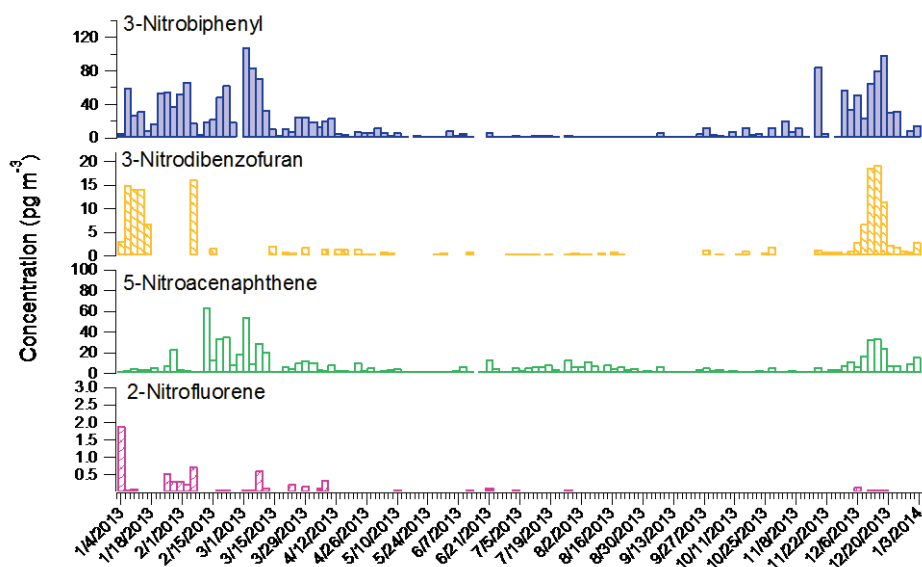


Figure S19: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 3-nitrodibenzofuran, 5-nitroacenaphthene and only in gaseous phase for 2-nitrofluorene, 3-nitrobiphenyl, during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

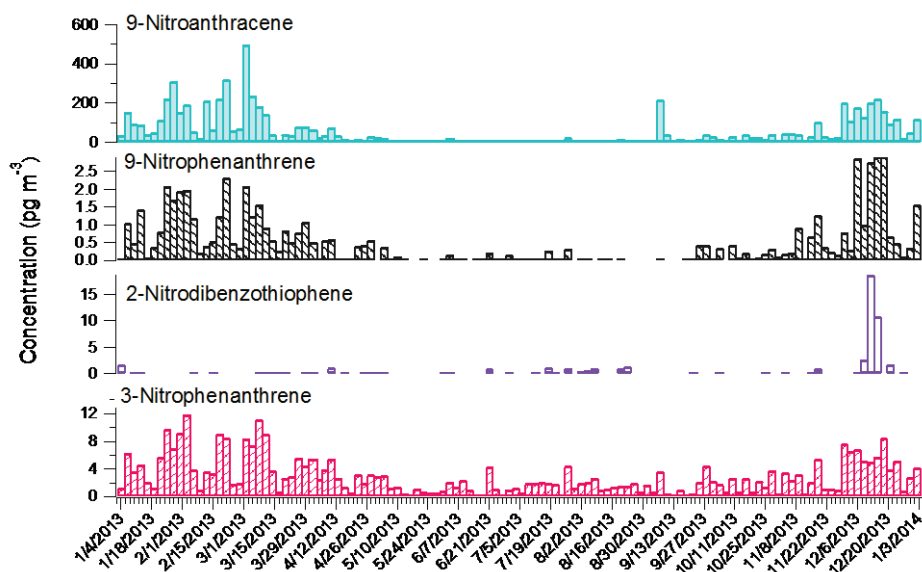


Figure S20: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 9-nitroanthracene, 9-nitrophenanthrene, 2-nitrodibenzothiophene and 3-nitrophenanthrene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

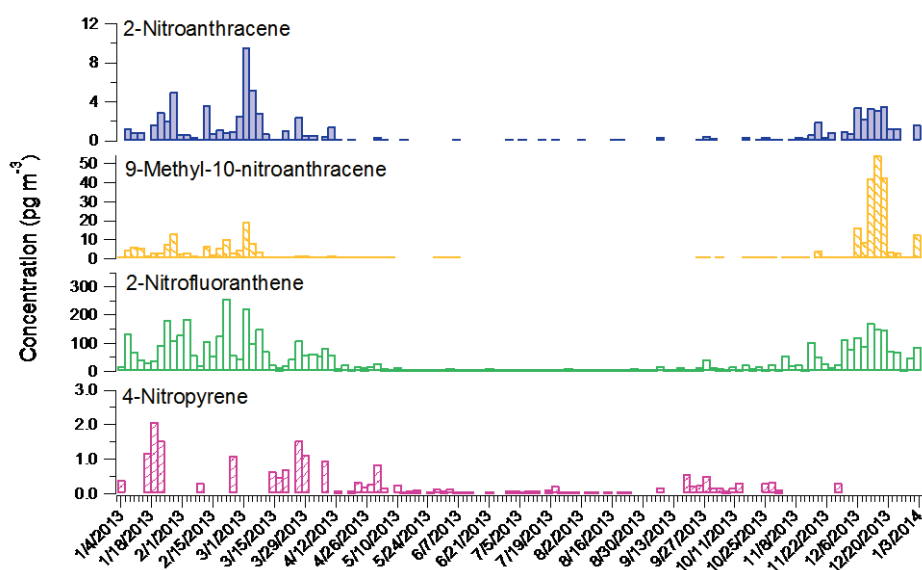


Figure S21: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 2-nitroanthracene, 9-methyl-10-nitroanthracene, 2-nitrofluoranthene and 4-nitropyrene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

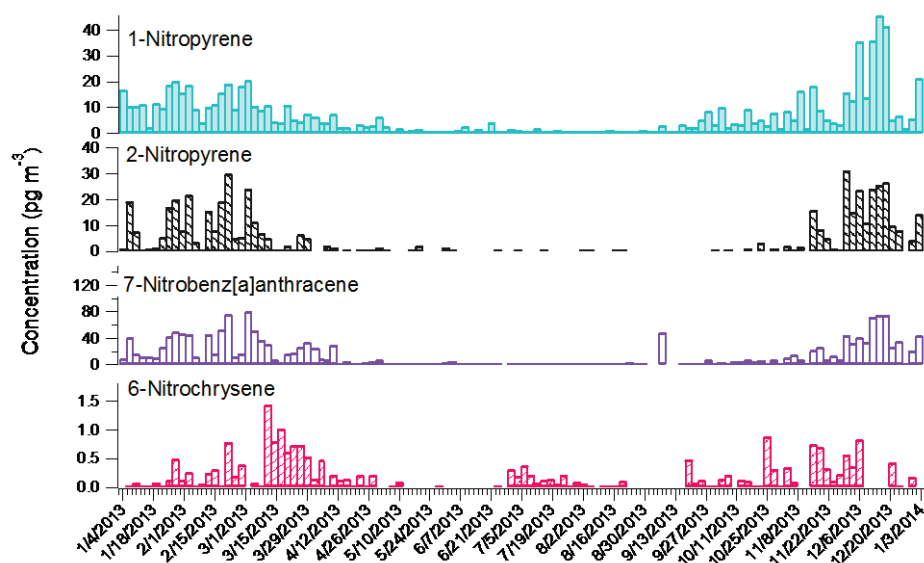


Figure S22: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 1-nitropyrene, 2-nitropyrene, 7-nitrobenz[a]anthracene and 6-nitrochrysene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

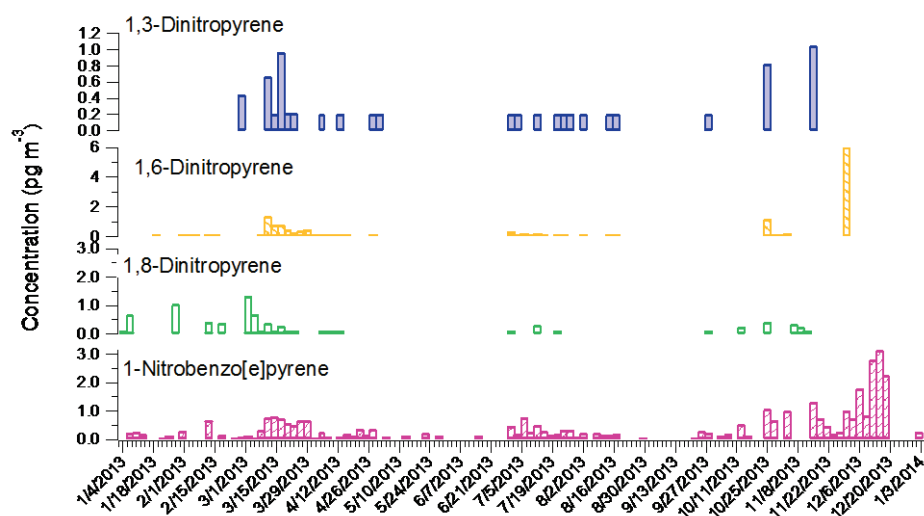


Figure S23: Concentrations (pg m⁻³) in both gaseous and particulate phases of 1,3-dinitropyrene, 1,6-dinitropyrene, 1,8-dinitropyrene and 1-nitrobenzo[e]pyrene during 2013 (n=123) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

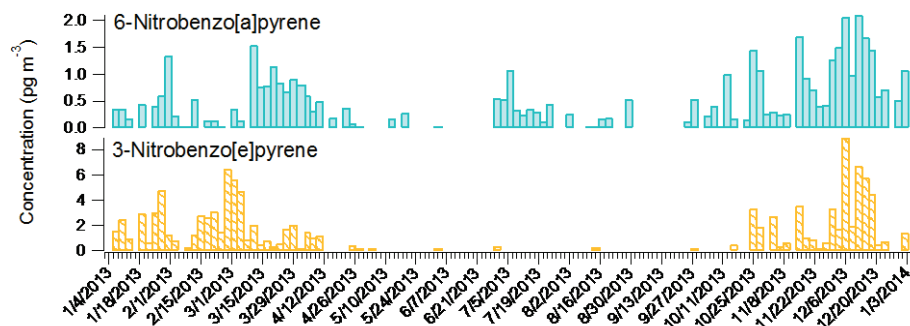


Figure S24: Concentrations (pg m^{-3}) in both gaseous and particulate phases of 6-nitrobenzo[a]pyrene and 3-nitrobenzo[e]pyrene during 2013 ($n=123$) in the urban background area of Grenoble-Les Frênes.

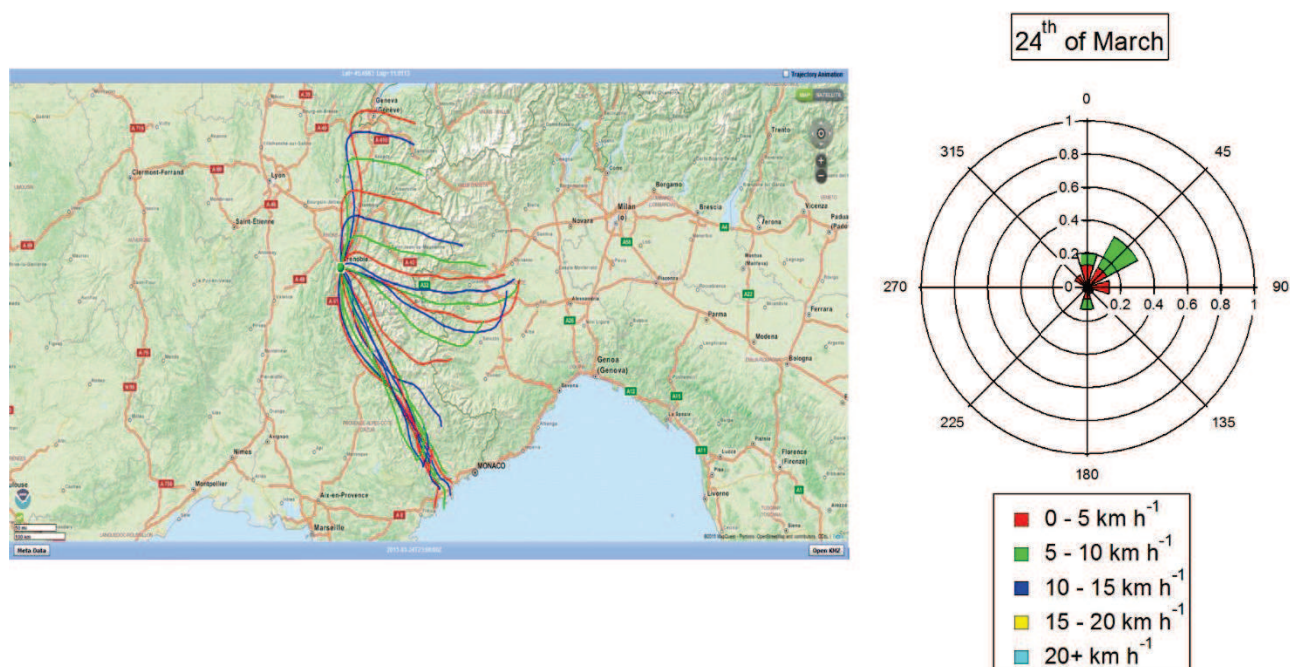


Figure S25: Retro trajectories for the 03/24 calculated every 2 hours during 24 h with Hysplit trajectory model and wind rose during this day.

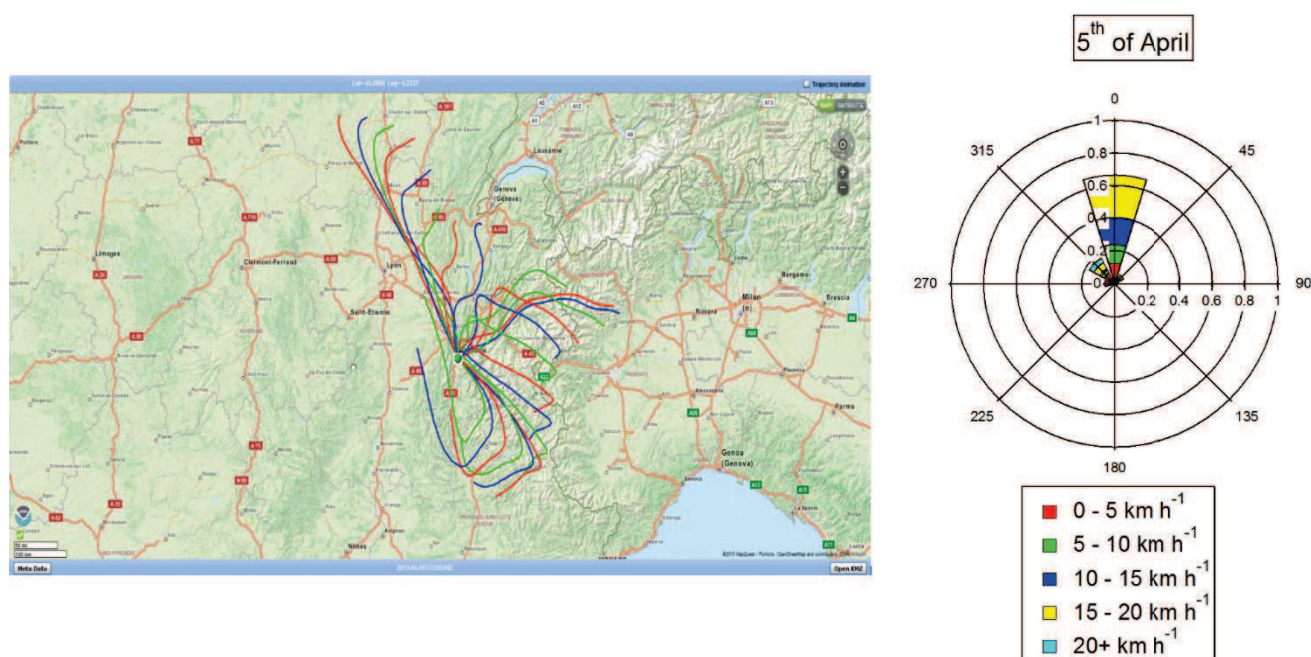


Figure S26: Retro trajectories for the 04/05 calculated every 2 hours during 24 h with Hysplit trajectory model and wind rose during this day.

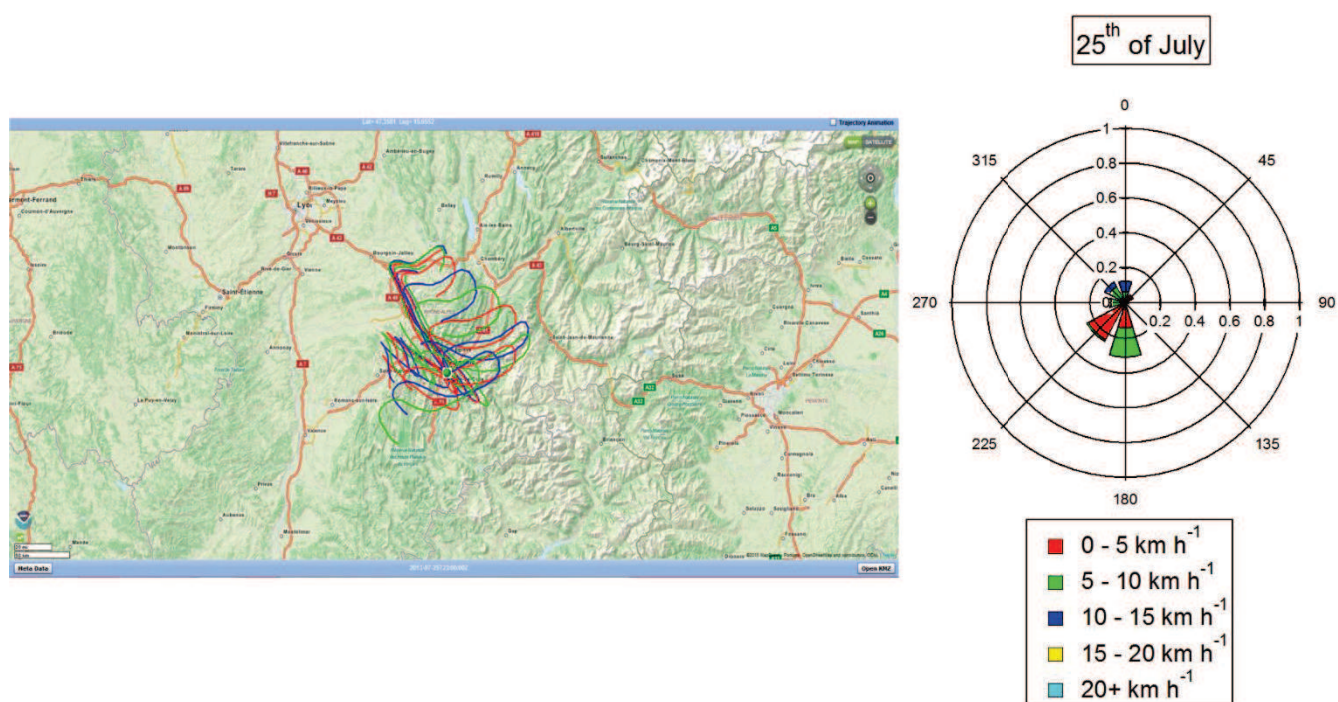


Figure S27: Retro trajectories for the 07/25 calculated every 2 hours during 24 h with Hysplit trajectory model and wind rose during this day.

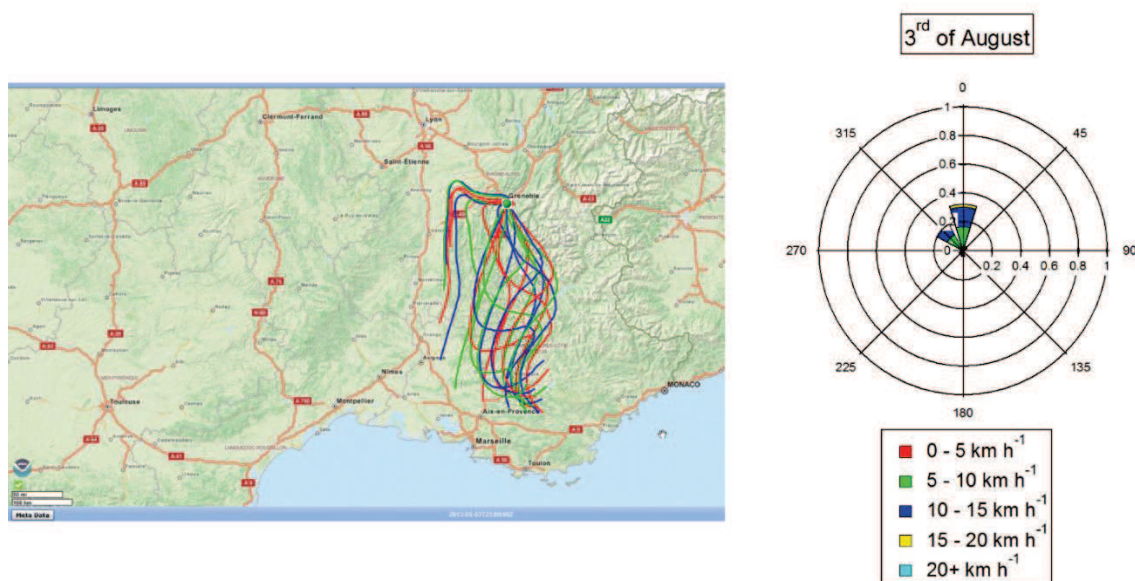


Figure S28: Retro trajectories for the 08/03 calculated every 2 hours during 24 h with Hysplit trajectory model and wind rose during this day.

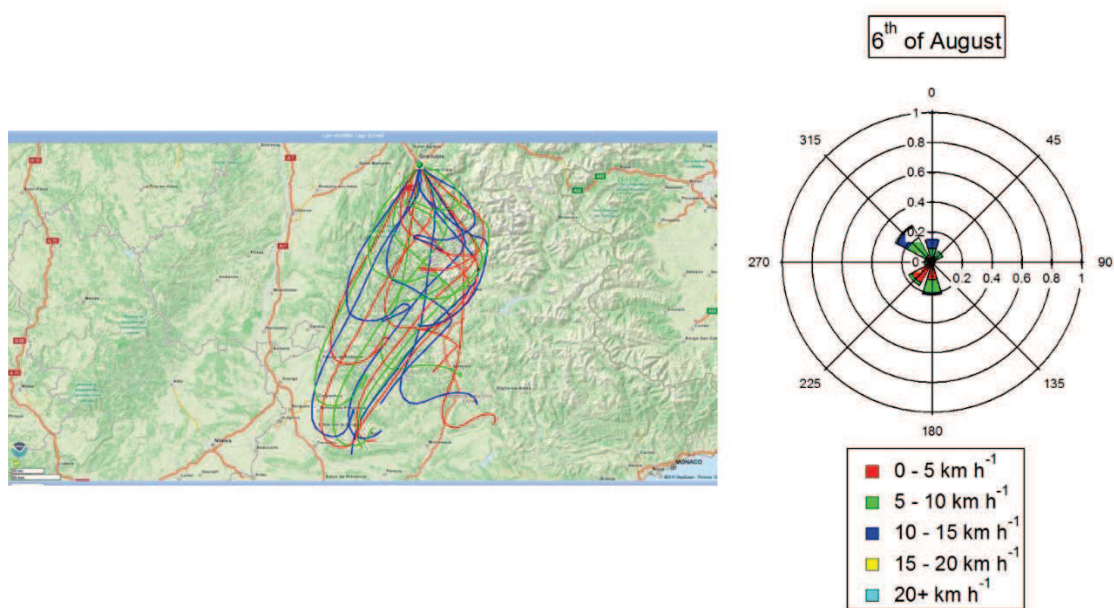


Figure S29: Retro trajectories for the 08/06 calculated every 2 hours during 24 h with Hysplit trajectory model and wind rose during this day.

References

Albinet A., Nalin F., Tomaz S., Beaumont J. and Lestremau F., A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, vol. 406, p. 3131-3148.

Tomaz S., Perraudin E., Villenave E. and Albinet A., One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs at an urban site of Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning and cancer risk estimation, in preparation for *Science of the Total Environment*, 2016.

Article n° 3

Evidence for an Unrecognized Secondary
Anthropogenic Source of Organosulfates and
Sulfonates: Gas-Phase Oxidation of Polycyclic
Aromatic Hydrocarbons in the Presence of
Sulfate Aerosol

Evidence for an Unrecognized Secondary Anthropogenic Source of Organosulfates and Sulfonates: Gas-Phase Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Sulfate Aerosol

Matthieu Riva[†], Sophie Tomaz^{‡,§}, Tianqu Cui[†], Ying-Hsuan Lin[†], Emilie Perraudin^{‡,§}, Avram Gold[†], Elizabeth A. Stone[#], Eric Villenave^{‡,§} and Jason D. Surratt^{†,*}

[†]Department of Environmental Sciences and Engineering, Gillings School of Global Public Health, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, United States

[‡]University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[§]CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[#]Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa City, IA 52242, United States

* To whom correspondence should be addressed.

Jason D. Surratt, Email: surratt@unc.edu

Published in Environmental Science and Technology

ABSTRACT

In the present study, formation of aromatic organosulfates (OSs) from the photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was investigated. Naphthalene (NAP) and 2-methylnaphthalene (2-MeNAP), two of the most abundant gas-phase PAHs and thought to represent “missing” sources of urban SOA, were photochemically oxidized in an outdoor smog chamber facility in the presence of non-acidified and acidified sulfate seed aerosol. Effects of seed aerosol composition, acidity and relative humidity on OS formation were examined. Chemical characterization of SOA extracts by ultra performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS) revealed the formation of OSs and sulfonates from photooxidation in the presence of sulfate seed aerosol. Many of the organosulfur compounds identified in the smog chamber extracts were also measured in urban fine aerosol collected at Lahore, Pakistan, and Pasadena, USA, demonstrating that PAH photooxidation in the presence of sulfate aerosol is a hitherto unrecognized source of anthropogenic secondary organosulfur compounds, and providing new PAH SOA tracers.

INTRODUCTION

The largest mass fraction of PM_{2.5} is generally organic, dominated by secondary organic aerosol (SOA) formed from the oxidation of volatile organic compounds (VOCs), which may affect climate and adversely impact human health (Kroll and Seinfeld, 2008 ; Stevens and Boucher, 2012 ; Hallquist et al., 2009 ; Elder and Oberdörster, 2006). Biogenic VOCs (BVOCs), such as isoprene and monoterpenes, are typically the most abundant SOA precursors (Hallquist et al., 2009), especially in regions of dense terrestrial vegetation (Guenther et al., 2006). However, anthropogenic precursors, such as monocyclic aromatics, alkanes or polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), can be an important or even dominant source of SOA in major urban areas (Tkacik et al., 2012 ; Pye and Pouliot, 2012). Mechanisms driving SOA formation from the oxidation of VOCs remain elusive (Hallquits et al., 2009). Environmental conditions can either enhance or reduce SOA formation from certain VOCs, with relative humidity (RH), nitrogen oxides (NO_x) and aerosol acidity having pronounced effects on SOA formation (Surratt et al., 2007a and b ; Surratt et al., 2008 ; Surratt et al., 2010 ; Healy et al., 2009 ; Volkamer et al., 2009 ; Chan et al., 2010 ; Nguyen et al., 2011 ; Zhang et al., 2012). Increased aerosol acidity has been shown in recent studies to enhance biogenic SOA formation from gas-phase reaction products of isoprene, α -pinene, and β -caryophyllene (Surratt et al., 2007b ; Offenberg et al, 2009) through particle-phase reactions yielding organosulfates (OSs) and oligomers (Surratt et al., 2007a ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Chan et al., 2011).

OSs (organosulfates) have been identified in laboratory-generated SOA produced in the presence of acidified sulfate seed aerosol by oxidation of BVOCs, including isoprene (Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008), 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) (Zhang et al., 2012), monoterpenes (Surratt et al., 2007a ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Iinuma et al., 2007), and sesquiterpenes (Chan et al., 2011), with hydroxyl (OH) and nitrate (NO₃) radicals as well as ozone (O₃). Many of the laboratory-generated OSs have also been observed in ambient PM_{2.5} at rural, urban, marine, and polar sites, establishing utility of OSs as tracers as well as supporting the proposed enhancing effect of anthropogenic aerosols on SOA formation from the gas-phase products of photochemically oxidized BVOC emissions (Chan et al., 2010 ; Iinuma et al., 2007 ; Kristensen et al., 2011 ; Kundu et al., 2013 ; Ma et al., 2014 ; Staudt et al., 2014).

OSs have been estimated to represent a significant fraction (from 4 to 30 %) of the organic mass measured in PM_{2.5} (Surratt et al., 2008 ; Stone et al., 2012 ; Tolocka et al., 2012). Due to the lack of authentic standards and the likelihood of unrecognized organosulfate (OS) sources, contributions of OSs to PM_{2.5} mass remains highly uncertain. To date only a few OS precursors have been identified at sites where BVOCs appear to be the dominant source of SOA. Aromatic OSs from unknown sources have been identified in fine aerosols collected at urban locations (Kundu et al., 2013 ; Ma et al., 2014 ; Staudt et al., 2014 ; Yassine et al., 2012 ; Tao et al., 2014). Kundu et al. (2013) reported an unexpected presence of aromatic OSs, such as benzyl and methylbenzyl sulfates, in PM_{2.5} collected from the highly polluted atmosphere of Lahore, Pakistan.

Moreover, Ma et al. (2014) have recently shown that the contribution of aromatic OSs to the sum of the identified OSs could be up to ~ 63 %. Therefore, the atmospheric importance of OSs in urban PM_{2.5} underlines the need to identify their sources and formation mechanisms.

In chamber experiments, photochemical oxidation of toluene, which is the most abundant urban aromatic hydrocarbon emission, did not yield aromatic OSs under conditions similar to those producing SOA from BVOCs, suggesting a different precursor for the aromatic OSs (Staudt et al., 2014). Since monocyclic aromatics are oxidized by OH radicals to ring-opened products (Clavert et al., 2002 ; Kamens et al., 2011), PAHs have been postulated as precursors of OSs in which aromatic rings are retained (Staudt et al., 2014). Gas-phase photooxidation of naphthalene (NAP) yields products preserving at least one aromatic ring and may consequently lead to the formation of OS compounds by reactive uptake onto sulfate aerosol (Lee et al., 2009 ; Kautzman et al., 2010 ; Kleindienst et al., 2012). In support of this suggestion, Kautzman et al. (2010) has tentatively identified the formation of hydroxybenzene sulfonate from OH oxidation of NAP in the presence of sulfate aerosol.

PAHs are potential mutagens and carcinogens emitted into the atmosphere by anthropogenic activity (Atkinson and Arey, 1994). Major sources include diesel exhaust and domestic emissions from residential heating. In the atmosphere, PAHs are distributed between the gaseous and particulate phases. PAHs with less than four aromatic rings exist predominantly in gas phase and can react with a variety of atmospheric oxidants (Zhou and Wenger, 2013a and b ; Keyte et al., 2013 ; Riva et al., 2014) to yield toxic, high molecular weight oxygenated and nitrated products (Kautzman et al., 2010 ; Lee and Lane, 2009) which can partition to the particle phase and contribute to SOA formation (Chan et al., 2009 ; Shakya and Griffin, 2010). However, the potential importance of OH radical gas-phase oxidation of PAHs in the formation of SOA has been recognized in relatively few studies (Kautzman et al., 2010; Kleindienst et al., 2012; Chan et al., 2009).

Here, we report the formation of OSs and sulfonates from the gas-phase oxidation of PAHs in the presence of sulfate aerosol of varying compositions and acidities. NAP and 2-methylnaphthalene (2-MeNAP) were selected for this study because they are two of the most abundant PAHs emitted into the gas phase (Conde et al., 2005a and b ; Reisen and Arey, 2005 ; Masih et al., 2012 ; Alkurdi et al., 2013) and have been shown to form SOA upon photooxidation (Chan et al., 2009 ; Shakya and Griffin, 2010). Filters collected from outdoor smog chamber experiments were analyzed by ultra performance liquid chromatography interfaced to high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry equipped with electrospray ionization (UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS) to detect, quantify and structurally characterize OSs and sulfonates. In addition, the effects of RH, aerosol acidity and seed aerosol composition were systematically investigated. PM_{2.5} collected from the major urban areas, Lahore, Pakistan, and Pasadena, USA was analyzed for aromatic OSs and sulfonates, and compounds identified in the chamber studies were also observed in these urban samples, providing strong evidence for the utility of these novel

compounds as likely tracers for PAH-derived SOA.

EXPERIMENTAL SECTION

Outdoor Smog Chamber Experiments. A total of 34 experiments were conducted at the University of North Carolina (UNC) outdoor smog chamber facility located in Pittsboro, NC. This facility has been described in detail in previous studies (Kamens et al., 2011 ; Lee et al., 2004). Briefly, the outdoor facility contains a 274-m³ chamber divided by a Teflon film curtain. One side, referred to as “North” has an actual volume of 136 m³ and the other side, “South,” has an actual volume of 138 m³. Before each experiment, both sides of the chamber were vented with rural background air using an exhaust blower for at least 12 h, which represents about 20 exchanges of the chamber volume. For the experiments conducted at low RH (dry conditions), clean air from a clean air generator was used after the preliminary venting (i.e. 12 h) with rural air for 48 - 72 h. Aerosol size distributions inside both chambers was measured by a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI 3080), with a differential mobility analyzer (DMA, TSI 3081) coupled to a condensation particle counter (CPC, TSI 3776). Prior to each experiment, background aerosol mass concentrations (based on an aerosol density of 1 g cm⁻³) were less than 5 µg m⁻³ in the wet experiments and less than 0.2 µg m⁻³ for dry experiments. Either non-acidified or acidified ammonium or magnesium sulfate seed aerosol was introduced into both sides of the chamber by atomizing the appropriate solution. Non-acidified aerosol was generated from 0.06 M MgSO₄ or (NH₄)₂SO₄ (aq) solutions and acidified aerosol from 0.06 M MgSO₄ (aq) or (NH₄)₂SO₄ (aq) + 0.06 M H₂SO₄ (aq) solutions. Three to 15 minutes of seed aerosol injection was required to reach the target seed aerosol mass concentration of 35 µg m⁻³. SOA densities were assumed to be 1.48 and 1.35 g cm⁻³ to calculate the SOA mass based on previous work on the SOA formation from the photooxidation of naphthalene and 2-methylnaphthalene, respectively, in the presence of NO_x (Chan et al., 2009 ; Shakya and Griffin, 2010). Once the target mass concentration had stabilized, blank Teflon filters (47-mm diameter, 1.0- µm pore size, Tisch Environmental, EPA PM_{2.5} membrane) were collected for one hour at a sampling rate of ~ 25 L min⁻¹. NAP (Sigma-Aldrich, 99%) or 2-MeNAP (Sigma-Aldrich, 99%) were introduced into each side of the outdoor chamber by passing a N₂ flow through a heated manifold containing a known amount of the solid compounds. Concentrations of PAHs were measured online in each side of the chamber every 20 minutes using a gas chromatography/flame ionization detector (GC/FID, Model CP-3800, Varian), which was calibrated prior to each experiment using a standard mixture of hydrocarbons (toluene, o-xylene; Airgas). After the PAH signal stabilized, nitric oxide (NO) was injected into both sides of the chamber from a high-pressure cylinder (Airgas, 5000 ppm). Measurements of O₃ and NO_x were performed using UV photometric (Model 49P, Thermo-Environmental) and chemiluminescent analyzers (Model 8101B, Bendix), respectively. Both instruments were calibrated as described previously by Kamens et al. (2011). Sulfur hexafluoride (SF₆) was introduced as an inert gas in both chambers and monitored using a gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD) to

determine the dilution rate of the chamber. In addition, RH, temperature and solar irradiance as well as O₃ and NO_x concentrations were recorded every minute. Once aerosol growth due to SOA formation from PAH photooxidation stabilized, typically 3 - 4 hours after NO injection as determined by real-time SMPS measurement, filter sampling was initiated. For each experiment, two filters from each side of the chamber were collected for 4 hours at a sampling rate of ~ 25 L min⁻¹ to characterize particle-phase reaction products. Detailed experimental conditions are summarized in Tables 1 and 2 for NAP and 2-MeNAP SOA experiments, respectively.

Ambient PM_{2.5} Collection. PM_{2.5} samples were collected in Lahore, Pakistan, from January 2007 to January 2008 and in Pasadena, USA, during the 2010 California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change (CalNex) field study from May 15 to June 15, 2010 (Stone et al., 2010 ; Hayes et al., 2013). PM_{2.5} were collected onto prebaked quartz fiber filters (QFF, Pall Life Sciences, Tissuquartz, 47 mm for Lahore; 20.3 cm × 25.4 cm for Pasadena) using a medium-volume sampling apparatus at Lahore (URG-3000, Chapel Hill, NC, USA) and a high-volume sampler (Tisch Environmental) at Pasadena. Both sites were influenced predominantly by anthropogenic activities, including traffic and domestic combustion, major sources of PAH contribution to aerosol composition (Stone et al., 2010 ; Hayes et al., 2013). 5 and 8 filters from Lahore and Pasadena, respectively, were selected and analyzed for the presence of laboratory-generated aromatic OSs and sulfonates. For detailed analysis, filters from Lahore having the highest organic aerosol mass loadings were selected and filters from the CalNex study having the highest concentrations of nitronaphthol and nitrophenol, known products of NAP photooxidation, were selected (Kautzman et al., 2010 ; Zhang et al., 2013).

Filter Extraction and Chemical Analysis. Analysis for aromatic OSs and sulfonates was performed by UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS (6520 Series, Agilent) operated in the negative ion mode. Operating conditions have been described in detail in prior studies (Lin et al., 2012 ; Zhang et al., 2012). Filters collected from both smog chamber experiments and field studies were extracted with 22 mL of high-purity methanol (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) under 45 min of sonication. The methanol extracts were blown dry under a gentle N₂ (g) stream at ambient temperature (Surratt et al., 2008 ; Lin et al., 2012 ; Zhang et al., 2012). Prior to drying, extracts from quartz filters used in the field studies were filtered through 0.2-μm PTFE syringe filters (Pall Life Science, Acrodisc). Dried extracts were then reconstituted with 150 μL of a 50:50 (v/v) solvent mixture of methanol (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) and high-purity water (Milli-Q). Blank Teflon and quartz fiber filters were extracted and treated in the same manner as the samples. 5 μL of each sample was injected onto the UPLC column (Waters ACQUITY UPLC HSS T3 column, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm particle size) and eluted at a flow rate of 0.3 mL min⁻¹ with solvent mixture of methanol containing 0.1 % acetic acid (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) and water containing 0.1 % acetic acid (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich). Aromatic OSs and sulfonates were identified on the basis of composition using accurate mass measurement of SOA constituents and structural information obtained through acquisition of tandem mass spectra (MS²)

at a collision energy of 15 V. Phenyl and benzyl sulfates (RTs 6.83 and 7.92, respectively) served as surrogates to quantify aromatic OSs (Staudt et al., 2014 ; Stone et al., 2012 ; Silva et al., 2014). 4-Hydroxybenzene sulfonate (Sigma-Aldrich, 65 wt. % in H₂O; RT 5.80 min), 2-formylbenzenesulfonate (Sigma-Aldrich, 95%; RT 6.80 min) and 4-sulfobenzoic acid (Sigma-Aldrich, 95%; RT 4.53 min) served both to quantify aromatic sulfonates and as reference standards for structural identification of the respective analytes. Calibration curves are reported in supplementary information (Figure S1). Aromatic OSs and sulfonates were not detected in either laboratory or field blank filters. No aromatic OSs or sulfonates were detected in dark control experiments performed under the same conditions as the NAP daytime experiments indicated Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Tables 1 and 2 present 8 aromatic OSs and 9 aromatic sulfonates quantified in the filter extracts from photooxidation of NAP and 2-MeNAP in the presence of acidified and non-acidified sulfate seed aerosols. Analysis of filter extracts by UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS, as previously described, provides excellent sensitivity for the OSs and sulfonates which yield intense $[M - H]^-$ ions (Surratt et al., 2008 ; Staudt et al., 2014 ; Kristensen et al., 2011). OSs and sulfonates are readily identifiable by the appearance of characteristic product ions at m/z 79.9565 ($SO_3'^{-}$), 80.9643 (HSO_3^-) or 96.9607 (HSO_4^-) in MS² spectra. Parent ions of aryl OSs and aryl hydroxysulfonates are isobaric, and not distinguishable, per se, in the absence of a chromatographic retention time from comparison with an authentic standard (Kautzman et al., 2010). However, the isobars are readily distinguished by MS² based on loss of SO₂ from aryl sulfonates to yield a stable phenolate anion (Binkley et al., 1993 ; Ben-Ari et al., 2005). Exact masses of parent and major product ions, number of isomers for each parent mass, MS² spectra and proposed structures are given in Figures 1 and S2 (supporting information) and Table S1 (supporting information). MS² data of sample components identified as hydroxybenzenesulfonate, formylbenzenesulfonate and sulfobenzoic acid matched those of the commercially available isomers (Experimental Section). Since a complete library of isomeric standards was not available and chromatographic resolution of isomers could not be assured, definitive assignment at the level of isomeric structure is not currently possible except where necessary to explain fragmentation patterns. Structures have been tentatively assigned to products for which authentic standards are not available, based on exact mass measurements of parent and product ions and comparison of MS² fragmentation patterns with those of structurally similar aromatic OSs or sulfonates and plausible oxidation pathways. Figure 1a – d illustrates the assignment of structures for selected products. The composition of the parent ion in Figure 1a corresponds to the molecular formula C₆H₄NO₆S⁻ (217.9751), compatible with a nitrophenyl sulfate or a hydroxynitrophenyl sulfonate. Nitrated particle-phase products are expected from the presence of NO_x in the irradiation experiments. NO₂-substitution is supported by loss of 30 and 46 mass units typical of nitroaryl compounds, to give product ions at m/z 187.9752

($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{S}^{\cdot-}$) and 171.9825 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{S}^{\cdot-}$) ($\text{M} - \text{NO}$, $\text{M} - \text{NO}_2$), respectively (Kitanovski et al., 2012). The ion at m/z 79.9565 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$) could arise from either an aryl OS or sulfonate; however, the absence of an ion at m/z 154.0146, corresponding to loss of SO_2 ($\text{M} - 64$) and the high intensity of the product ion at m/z 138.0187 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3^{\cdot-}$), signaling the loss of SO_3 as a neutral fragment are compatible with a tentative aryl OS assignment. The ion at m/z 108.0212 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-$) represents the simultaneous loss of the neutral fragments NO and SO_3 . Interestingly, the aerosol product shown in Figure 1a is the only aryl OS identified in the chamber studies reported here.

Two isomeric parent ions correspond to molecular composition $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{S}^-$ (m/z 257.0139, Figure 1b). The product ion at m/z 96.9607 (HSO_4^-) in Figure 1b indicates an aliphatic OS with a labile proton in a β position (Attygalle et al., 2001). Key in the structural assignment of the aerosol product shown in product Figure 1b is the loss of the neutral fragment H_2SO_4 ($\text{M} - 98$) giving the product ion at m/z 159.0453 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2^-$), which is most readily explained by the proposed 8-hydroxy-1,2-dihydroynaphthalene-1-sulfate structural motif. This structural motif is also compatible with the elimination of vinyl sulfate to give an ion at m/z 122.9768 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{S}^-$) (Figure S2b). The molecular formula of the parent ion requires additional functionalization either by carbonyl group on the saturated ring or a hydroxy group. Absence of an ion corresponding to the loss of CO suggests hydroxy substitution; a positional assignment, however, cannot be made from the MS^2 data.

The parent ion at m/z 200.9851 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$) was definitively identified as 4-sulfobenzoic acid (Figure 1c) by comparison with an authentic standard. The MS^2 spectrum is characterized by product ions at m/z 156.9962 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\text{M} - \text{CO}_2$), m/z 93.0334 (phenolate, $\text{M} - \text{CO}_2 - \text{SO}_2$) and m/z 79.9556 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$), in line with the 4-sulfobenzoic acid structure (Figure S2c) (Romero et al., 2005 ; Jariwala et al., 2012).

The parent ion at m/z 187.0066 with composition $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$ (Figure 1d), was identified as a hydroxytoluene sulfonate isomer by the MS^2 product ion at m/z 123.0432 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2^-$, $\text{M} - \text{SO}_2$) which, as discussed above, is specific to arylsulfonate (Jariwala et al., 2012). The product ion at m/z 79.9559 ($\text{SO}_3^{\cdot-}$) is consistent with the hydroxytoluene sulfonate structure although not a unique identifier, this radical anion may also be a major product ion of the isobaric toluene sulfate isomers (Romero et al., 2005 ; Staudt et al., 2014). The product ion at m/z 107.0494 ($\text{M} - \text{SO}_3$), which would also be expected from a sulfate ester, can be explained in this case by an intramolecular proton shift of the hydroxy group to the incipient phenyl anion as SO_3 is eliminated. Such a shift would be favored by an *o*-hydroxysulfonate substitution pattern. Elimination of SO_3 from an arylsulfonate has been observed when an abstractable proton is present (Romero et al., 2005). Benzyl sulfate, a second possible isobaric structure, was definitively ruled out by its MS^2 pattern which is characterized by major product ions at m/z 96 ($\text{M} - \text{SO}_4^{\cdot-}$) and 81 ($\text{M} - \text{HSO}_3^-$) and by comparison of the particle-phase product with the authentic standard (Kundu et al., 2013).

NAP Photooxidation Experiments. In SOA from NAP photooxidation (Table 1), OS parent ions were observed at nominal m/z 257.0139, 273.0063, 275.0228 and 320.0021. All of the parent ions show an intense ion at m/z 96.96 indicative of an aliphatic sulfate ester. Retention times and tentative structural assignments are given in Table S1, MS² spectra in Figures 1b and S3 (*i, j, m*) and proposed fragmentation schemes in Figures S2b and S3. The two isomers at m/z 257.0139 with composition $C_{10}H_9O_6S^-$ were identified in SOA generated under all experimental conditions, but appear to be the least abundant of this series of aerosol-phase products. A tentative structural assignment has been discussed above. Four isomers were resolved at m/z 273.0063 having the composition $C_{10}H_9O_7S^-$. In the MS² spectrum (Figure S3*i*) a prominent product ion at m/z 175.0347 ($C_{10}H_9O_3^-$) corresponds to the loss of the neutral fragment H_2SO_4 , which is best explained by the 8-hydroxy-1-sulfate structural motif in the structure proposed for the ion m/z 257.0139 discussed above. This motif is also consistent with the loss of HSO_3^- to yield a resonance-stabilized anion radical at m/z 192.0256 ($C_{10}H_8O_4^{\cdot-}$). The product ion at m/z 121.0281 ($C_7H_5O_2^-$) corresponding to a formyl-substituted phenolate further suggests a C_4 -oxo saturated ring. The molecular formula requires an additional oxygen, which we suggest is present as a hydroxy substituent, to account for the possibility of four isomers. The MS² data do not provide information with respect to the complete regio- or stereoisomeric structure (Figure S3*i*). Three isomers were identified for parent ions at m/z 275.0228 with the composition $C_{10}H_{11}O_7S^-$. Loss of 82 (H_2SO_3) and 100 ($H_2SO_3 + H_2O$) mass units in the MS² spectrum (Figure S3*j, j*), are accommodated by the proposed 8-hydroxyteralin-1-sulfate structural unit with two additional hydroxy substituents on the saturated ring. The substitution pattern of the hydroxy groups cannot be determined from the MS²; however at least three stereoisomers are possible.

Parent ions of isomers at m/z 320.0021 correspond to the composition $C_{10}H_{10}NO_9S^-$. Product ions in the MS² spectrum (Figure S3*m*) at m/z 96.9691 and 273.0088 correspond to HSO_4^- and loss of the neutral fragment HNO_2 , respectively, indicating a tetralin skeleton substituted with sulfate and nitrate on the saturated ring. Intensities of other ions in the MS² spectrum were too low for mass measurement, and further refinement of the structural features cannot be made from the data.

Aromatic sulfonates were identified in NAP SOA at m/z 172.9905 ($C_6H_5O_4S^-$) and 184.9903 ($C_7H_5O_4S^-$). Substitution of the arylsulfonates with hydroxy and formyl groups, respectively, can be definitively established by comparison with authentic standards. A single chromatographic peak for each ion was measured, indicating that isomers are not resolved under the chromatographic conditions or that only the single isomer of each product identical to the standard was generated by NAP photooxidation. For the hydroxytoluene sulfonate, a single isomer, 2-hydroxytoluene sulfonate, is suggested by the intense product ion at m/z 93.0342 ($C_6H_5O^-$), which is best explained by loss of SO_3 accompanied transfer of the *o*-hydroxy proton to the resulting phenyl anion (Romero

et al., 2005). Both retention times and MS² spectra (Figure S3a and S3b), show loss of SO₂, in accord with expectation for sulfonates.

On average, the observed sulfonates and OS tracers contributed to 0.15 (± 0.13) % and 0.07 (± 0.06) % of the NAP SOA estimated from SMPS measurements.

2-MeNAP Photooxidation Experiments. Isomeric OS particle-phase products with parent ions at four different masses, m/z 217.9751, 231.0333, 287.0243 and 289.0330 were generated by photolysis of 2-MeNAP. The products in which both rings of the precursor 2-MeNAP remained intact (m/z 287.0243, 289.0330) accounted for a smaller contribution to SOA yield than the ring-fragmented products (Table 2).

A tentative partial structural assignment for the two isomeric nitro-OSs at m/z 217.9751 (C₆H₄NO₆S⁻) has been discussed above. It was not possible to acquire high-quality MS² data for the ring-fragmented product at nominal m/z 231.0333 (C₉H₁₁O₅S⁻) (Figure S3h); however, a product ion at m/z 96.9586 indicates that a structural feature of the parent ion is a sulfate substituent on an aliphatic carbon β to an abstractable hydrogen.

The MS² spectra of the molecular ions at m/z 287.0243 (C₁₁H₁₁O₇S⁻) and 289.0330 (C₁₁H₁₃O₇S⁻) indicate that they are the methyl-substituted congeners of the NAP particle-phase products at m/z 273.0063 and 275.0228, respectively (Figures S3k and S3l).

Nine sulfonates identified in 2-MeNAP SOA, make a significantly higher contribution to the mass concentration than the OSs. Hence, sulfonate formation appears to be favored in the case of the 2-MeNAP photooxidation. Parent ions at m/z 172.9905 (C₆H₅O₄S⁻, hydroxbenzenesulfonate) and 184.9903 (C₇H₅O₄S⁻, formylbenzene sulfonate) were also particle-phase products of NAP and the structural assignments and have been described above. Mass concentrations of both products (Tables 1 and 2) generated from photolysis of 2-MeNAP are 7 and 5 times higher than for NAP under comparable conditions. The MS² of a parent ion at m/z 200.9851 (Figure 1c) was identical to that of the 4-sulfobenzoic acid standard. Only a single peak was observed, but in the absence of isomeric standards, co-elution with isomeric particle-phase products cannot be ruled out. MS² spectra establish sulfonates at m/z 187.0066 (Figure 1d), 199.0052 (Figure S3c) and 214.9997 (Figure S3d) as the methyl-substituted congeners of parent ions at m/z 172.9905, 184.9903 and 200.9851, respectively. Two parent ions at nominal m/z 229 were resolved by exact mass measurements as having the compositions C₈H₅O₆S⁻ (228.9804) and C₉H₉O₅S⁻ (229.0159). The MS² spectrum of the product C₈H₅O₆S⁻ (Figure S3f) has major product ions at m/z 184.9915 (M – CO₂), 156.9953 (M – (CO + CO₂)), 93.0337 (M – (SO₂ + CO + CO₂)) and 79.9603 (SO₃⁻). A formyl-, carboxyl-substituted benzenesulfonate is consistent with loss of the neutral fragments and the product ion SO₃⁻. Since the carboxyl and formyl substituents are residual carbons of the oxidized ring, an *ortho* substitution pattern would be expected, however the position of the sulfonate substituent cannot be deduced from the MS² data. Key product ions in MS² spectrum of C₉H₉O₅S⁻

(Figure S3g) are benzenesulfonate at m/z 156.9915 ($C_6H_5O_3S^-$), HSO_3^- , $SO_3^{\cdot-}$ and the radical anion $C_7H_6O_4S^{\cdot-}$ ($M - 43$) at m/z 185.9968. The benzenesulfonate and $SO_3^{\cdot-}$ product ions establish the parent as a sulfonate and the fragmentation observed in the MS^2 is compatible with the structure 2-(1-hydroxy-2-oxopropyl) benzenesulfonate. *Ortho* substitution of the propyl group places an abstractable proton (O–H) at a carbon β to the sulfonate as required for generation of HSO_3^- , and is consistent with the observed loss of the acetyl radical. A route to the major ion at m/z 105.3180 ($C_7H_5O^-$) can be proposed based on the reported loss of SO_3 from an arylsulfonate with a labile proton in position for transfer to the aryl ring, as reported for 2-hydroxy-5-sulfobenzoic acid and as observed above for the product assigned as a hydroxytoluene sulfonate (Figure S3a) (Romero et al., 2005).

Two isomers were resolved at m/z 227.0013 ($C_9H_7O_5S^-$). Prominent product ions appear at m/z 199.0053 ($M - CO$), 155.9875 ($M - (\cdot C_3H_3O_2)$), 120.0212 ($C_7H_4O_2^{\cdot-}$), 93.0356 (phenolate) and 79.9571 ($SO_3^{\cdot-}$) (Figure S3e). Phenolate and $SO_3^{\cdot-}$ product ions are expected from an arylsulfonate structure, and the phenolate indicates oxidation of the methyl-substituted ring. A 1,2-dioxopropyl-substituted benzenesulfonate is a plausible structure for the parent based on this premise and is consistent with the loss of the fragment $C_3H_3O_2$ in the form of methylglyoxyl radical to give the anion radical at m/z 155.9875 ($C_6H_4O_3S^{\cdot-}$). Simultaneous loss of SO_2 and methylglyoxyl would account for product ion $C_7H_4O_2^{\cdot-}$ (m/z 120.0212), and there is precedent in the literature to support extrusion of CO from the α -diketone moiety as the pathway to $C_7H_4O_4S^-$ ($M - 28$) (Percino et al., 2007). The MS^2 data do not provide evidence for position of the sulfonate group but potential substitution at three distinguishable ring carbons can account for the isomeric parent ions.

We determined that the observed sulfonate tracers contributed to 3.31 (± 1.88) %, and OS tracers contributed 0.49 (± 0.32) % of the 2-MeNAP SOA.

Effects of Experimental Conditions on OS and Sulfonate Formation. Structures of the PAHs appear important determinants of the relative yields of OSs and sulfonates from NAP and 2-MeNAP photooxidation. Figures 2 and S4, Tables 1 and 2, show that concentrations of OSs and sulfonates are significantly higher from the photooxidation of 2-MeNAP than NAP, although total SOA yield from 2-MeNAP ($3.3 - 9 \mu g m^{-3}$) was lower than from NAP ($1.7 - 22.5 \mu g m^{-3}$). An investigation of the reason for the differences is ongoing. Currently, lack of systematic studies on the mechanisms of formation and chemical characterization of SOA from alkylnaphthalene photooxidation preclude a testable hypothesis. Since differences in meteorology impact experimental results, caution must be exercised in comparing experiments performed on different days. The same-day side-by-side experiments, however, allow resolution of the effects of acidity and seed composition on OS and sulfonate formation. Comparison of side-by-side experiments demonstrate enhancement of OS and sulfonate formation from both NAP and 2-MeNAP in the presence of acidified sulfate seed aerosol. The same trend has been observed previously for OSs measured in biogenic SOA (Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009). In the case of NAP SOA, the formation of sulfonates appears

less sensitive to the acidity than formation of OSs. For seed aerosols of identical composition, OS concentrations were significantly higher under acid conditions (Exp. 09/28/14; 10/03/14; 10/09/14), whereas the sulfonate concentrations were roughly the same. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seed aerosol seems to favor the formation of both OSs and sulfonates relative to MgSO_4 seed aerosol (Exp. 10/10/2014; 10/18/2014 and 10/31/2014), thus composition of sulfate seed aerosol appears to drive the formation of OSs. However, the impact of seed aerosol composition is more pronounced for NAP photooxidation than for 2-MeNAP. RH appears to have little effect on the formation of sulfonates and OSs in 2-MeNAP SOA. Conversely, in the case of NAP, the effect of RH appears important. Figure S4 shows that dry conditions seem to produce less sulfonates and OSs than wet conditions, with the effect especially pronounced for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seed aerosol. Activation barrier, reactivity of primary or secondary oxidized products or physical properties of oxidized products might differ significantly for NAP and 2-MeNAP oxidation and could explain the differences of concentration and sensitivity of experimental conditions.

OSs and Sulfonates in Ambient Aerosol. Among the products identified in the smog chamber experiments reported here, 4 OSs and 6 sulfonates were also identified in $\text{PM}_{2.5}$ collected from two urban areas (Lahore, Pakistan and Pasadena, USA) (Table 3). A significant concentration of the PAH tracers in urban SOA demonstrates the relevance of anthropogenic PAH as a source of OSs and sulfonates. It should be pointed out that m/z 214.9997 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{S}^-$) and 275.0228 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$) have been recently identified in ambient aerosol collected from other urban locations as well (Yassine et al., 2012 ; Tao et al., 2014). Identification and quantification of OSs and sulfonates in urban $\text{PM}_{2.5}$ samples were performed using MS^2 target mode analysis and RTs obtained for these compounds from smog chamber experiments. Both OS and sulfonate concentrations were an order of magnitude higher in Lahore, which is consistent with the higher concentrations of OC than in Pasadena. However, abundance of these compounds is not directly correlated to total OC. For example, the highest concentration of OSs in Lahore was measured on November 8th when the OC concentration was the lowest of the analyzed samples. Structures of the compounds inferred from the analytical data presented in this study strongly support formation by the secondary process of PAH photooxidation in the presence of sulfate aerosol. Abundant formation of sulfonates from the gas-phase oxidation of PAHs in the smog chamber experiments was completely unexpected, and further work is needed to resolve the exact mechanisms of formation for these compounds.

Presence of aromatic organosulfur compounds in urban $\text{PM}_{2.5}$ could represent a heretofore unrecognized source of toxic products (Toxicological profiles for three organic acids, 2007). Additional field measurements should be undertaken as well in order to estimate the contribution of the aromatic OSs and sulfonates to urban $\text{PM}_{2.5}$ during various times of the year in order to gain insights into seasonal variability. Ma et al. (2014) demonstrated, considering only the concentration of benzyl sulfate, that aromatic OSs represent up to two thirds of the OSs identified in Shanghai, emphasizing the potential importance of aromatic OSs in urban areas, especially during fall and winter. Considering the aromatic OSs identified in our work and the unexpected presence of

aromatic sulfonates, the contribution of PAH-derived SOA to ambient PM_{2.5} may be much larger than expected. Although recent studies (Ma et al., 2014 ; Staudt et al., 2014), account for the formation of a number of the aromatic OSs identified here, the formation of benzylsulfate and methylbenzyl sulfate remain unexplained and suggest that other monocyclic or polycyclic aromatic compounds, such as ethylbenzene, indene, alkyl-PAHs, might be OS and sulfonate precursors and warrants further investigation.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Camille and Henry Dreyfus Postdoctoral Fellowship Program in Environmental Chemistry for their financial support. This study has been also carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the future Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABEX-45). This study was supported in part by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Climate Program Office's AC4 program, award # NA13OAR4310064. The authors wish to thank Tim Humphry (Chemistry Department, Truman State University, Kirksville, MO 63501) who synthesized the benzyl sulfate standard.

REFERENCES

- Alkurdi F., Karabet F. and Dimashki M., Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus, *Atmospheric Research*, 2013, vol. 120-121, p. 68-77.
- Atkinson R. and Arey J., Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: Formation of atmospheric mutagens, *Environmental Health and Perspectives*, 1994, vol. 102, p. 117-126.
- Attygalle A.B., Garcia-Rubio S., Ta J. and Meinwald J., Collisionally-induced dissociation mass spectra of organic sulfate anions, *Journal of Chemical Society*, 2001, vol. 4, p. 498-506.
- Ben-Ari J., Etinger A., Weisz A. and Mandelbaum A., Hydrogen-shift isomerism: Mass spectrometry of isomeric benzenesulfonate and 2-, 3- and 4-dehydrobenzenesulfonic acid anions in the gas phase, *Journal of Mass Spectrometry*, 2005, vol. 40, p. 1064-1071.
- Binkley R.W., Flechtner T. W., Tevesz M.J.S., Winnik W. and Zhong B., Rearrangement of aromatic sulfonate anions in the gas phase, *Organic Mass Spectrometry*, 1993, vol. 28, p. 769-772.
- Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J. and Yarwood G., *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons*, Oxford university press, 2002, pp. 556.
- Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crounse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 3049-3060.

Chan A.W.H., Chan M.N., Surratt J.D., Chhabra P.S., Loza C.L., Crounse J.D., Yee L.D., Flagan R.C., Wennberg P.O. and Seinfeld J.H., Role of aldehyde chemistry and NO_x concentrations in secondary organic aerosol formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 7169-7188.

Chan M.N., Surratt J.D., Chan A.W.H., Schilling K., Offenberg J.H., Lewandowski M., Edney E.O., Kleindienst T.E., Jaoui M., Edgerton E.S., Tanner R.L., Shaw S.L., Zheng M., Knipping E.M. and Seinfeld J.H., Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 1735-1751.

Conde F.J., Ayala J.H., Afonso A.M., González V., Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke used to smoke cheese produced by the combustion of rock rose (*cistus monspeliensis*) and tree heather (*erica arborea*) Wood, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005a, vol. 53, p. 176-182.

Conde F.J., Ayala J.H., Afonso A.M. and González V., Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of agricultural and silvicultural debris, *Atmospheric Environment*, 2005b, vol. 39, p. 6654-6663.

Elder A. and Oberdörster G., Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung, *Clinical Occupational and Environmental Medicine*, 2006, vol. 4, p. 785-796.

Guenther A., Karl T., Harley P., Wiedinmyer C., Palmer P.I. and Geron, C., Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, vol. 6, p. 3181-3210.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel T.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Szmigielski, R. and Wildt J., The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chemistry Physics*, 2009, vol. 9, p. 5155-5236.

Hayes P.L., Ortega A.M., Cubison M.J., Froyd K.D., Zhao Y., Cliff S.S., Hu W.W., Toohey D.W., Flynn J.H., Lefer B.L., Grossberg N., Alvarez S., Rappenglück B., Taylor J.W., Allan J.D., Holloway J.S., Gilman J.B., Kuster W.C., De Gouw J.A., Massoli P., Zhang X., Liu J., Weber R.J., Corrigan A.L., Russell L.M., Isaacman G., Worton D.R., Kreisberg N.M., Goldstein A.H., Thalman R., Waxman E.M., Volkamer R., Lin Y.H., Surratt J.D., Kleindienst T.E., Offenberg J.H., Dusanter S., Griffith S., Stevens P.S., Brioude J., Angevine W.M. and Jimenez J.L., Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign, *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 2013, vol. 118, 9233-9257.

Healy R.M., Temime B., Kuprovskite K. and Wenger J.C., Effect of relative humidity on gas/particle partitioning and aerosol mass yield in the photooxidation of *p*-xylene, *Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 43, p. 1884-1889.

Iinuma Y., Müller C., Berndt T., Böge O., Claeys M. and Herrmann H., Evidence for the existence of organosulfates from β -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol, *Environmental Science Technology*, 2007, vol. 41, p. 6678-6683.

Iinuma Y., Böge O., Kahnt A. and Herrmann H., Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2009, vol. 11, p. 7985-7997.

Jariwala F.B., Wood R.E., Nishshanka U. and Attygalle A.B., Formation of the bisulfite anion (HSO₃⁻, *m/z* 81) upon collision-induced dissociation of anions derived from organic sulfonic acids, *Journal of Mass Spectrometry*, 2012, vol. 47, p. 529-538.

Kamens R.M., Zhang H., Chen E.H., Zhou Y., Parikh H.M., Wilson R.L., Galloway K.E. and Rosen E.P., Secondary organic aerosol formation from toluene in an atmospheric hydrocarbon mixture: water and particle seed effects, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 2321-2334.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W.H., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, p. 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M. and Lammel G., Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, p. 9333-9391.

Kitanovski Z., Grgic I., Yasmeen F., Claeys M. and Cusak A., Development of a liquid chromatographic method based on ultraviolet-visible and electrospray ionization mass spectrometric detection for the identification of nitrocatechols and related tracers in biomass burning atmospheric organic aerosol, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2012, vol. 26, p. 793-804.

Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J.H. and Docherty K.S., The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 8711-8726.

Kristensen K. and Glasius M., Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 4546-4556.

Kroll J.H. and Seinfeld J.H., Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 3593-3624.

Kundu S., Quraishi T.A. Yu G., Suarez C., Keutsch F.N. and Stone E.A., Evidence and quantification of aromatic organosulfates in ambient aerosols in Lahore, Pakistan, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 4865-4875.

Lee S., Jang M. and Kamens R.K., SOA formation from the photooxidation of α -pinene in the presence of freshly emitted diesel soot exhaust, *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, p. 2597-2605.

Lee J.Y. and Lane D.A., Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 4886-4893.

Liggio J. and Li S.-M., Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols, *Geophysical Research Letters*, 2006, vol. 33, L13808.

Lin Y.-H., Zhang Z., Docherty K.S., Zhang H., Budisulistiorini S.H., Rubitschun C.L., Shaw S.L., Knipping E.M., Edgerton E.S., Kleindienst T.E., Gold A. and Surratt J.D., Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 250-258.

Ma Y., Xu X., Song W., Geng F. and Wang L., Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 85, p. 152-160.

Masih J., Singhvi R., Taneja A., Kumar K. and Masih H., Gaseous/particulate bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), seasonal variation in north central part of rural India, *Sustainable Cities and Society*, 2012, vol. 3, p. 30-36.

Nguyen T.B., Roach P.J., Laskin J., Laskin A. and Nizkorodov S.A., Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, *Atmospheric chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 6931-6944.

Nguyen T.B., Lee P.B., Updyke K.M., Bones D.L., Laskin J., Laskin A. and Nizkorodov S.A., Formation of nitrogen- and sulfur-containing light-absorbing compounds accelerated by evaporation of water from secondary organic aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 2012, vol. 117, D01207.

Offenberg J.H., Lewandowski M., Edney E.O., Kleindienst T.E. and Jaoui M., Influence of aerosol acidity on the formation of secondary organic aerosol from biogenic precursor hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 43, p. 7742-7747.

Percino M.J., Chapela V.M., Urzua O. and Toribio H., Decarbonylation of two α -diketones: 1,2-Bis (6-methylpyridin-2-yl)ethane-1,2-dione and 1-(pyridin-2-yl)-2-(6-methylpyridin-2-yl)ethane-1,2-dione, *International Journal Mass Spectrometry*, 2007, vol. 262, p. 122-127.

Pratt K. A., Fiddler M. N., Shepson P. B., Carlton A.G. and Surratt J. D., Organosulfates in cloud water above the Ozarks' isoprene source region, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 77, p. 231-238.

Pye H.O.T. and Pouliot G.A., Modeling the role of alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their oligomers in secondary organic aerosol formation, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 6041-6047.

Reisen F. and Arey J., Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentration in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 64-73.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C. and Villenave E., Kinetics of the gas-phase reactions of chlorine atoms with naphthalene, acenaphthene, and acenaphthylene, *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 118, p. 3535-3540.

Romero F. and Oehme M., Organosulfates – a new component of humic-like substances in atmospheric aerosols?, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2005, vol. 52, p. 283-294.

Shakya K.M. and Griffin R.J., Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 8134-8139.

Silva A.P., Humphry T., Baker, Z., Kundu, S., Geddes, E., Richards, K., Stone, E. A., Development of an UPLC-MS/MS method to quantify organosulfates in atmospheric aerosols. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **2014**, 7 (12), 12589-12615.

Staudt S., Kundu S., Lehmler H.-J., He X., Cui T., Lin Y.-H., Kristensen K., Glasius M., Zhang X., Weber R. J., Surratt J.D. and Stone E. A., Aromatic organosulfates in atmospheric aerosols: synthesis, characterization, and abundance, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 94, p. 366-373.

Stevens B. and Boucher O, The aerosol effect, *Nature*, 2012, vol. 490, p. 40-41.

Stone E., Schauer J., Quraishi T.A. and Mahmood A., Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse particulate matter in Lahore, Pakistan, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 1062-1070.

Stone E.A., Yang L., Yu L.E. and Rupakheti M. Characterization of organosulfate in atmospheric aerosols at Four Asian locations, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 47, p. 323-329.

Surratt J.D., Kroll J.H., Kleindienst T.E., Edney E.O., Claeys M., Sorooshian A., Ng N.L., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2007a, vol. 41, p. 517-527.

Surratt J.D., Lewandowski M., Offenberg J.H., Jaoui M., Kleindienst T.E., Edney E.O. and Seinfeld J.H., Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, *Environmental Science and Technology*, 2007b, vol. 41, p. 5363-5369.

Surratt J.D., Gómez-González Y., Chan A.W.H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T.E., Edney E.O., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 112, p. 8345-8378.

Surratt J.D., Chan A.W.H., Eddingsaas N.C., Chan M., Loza C.L., Kwan A.J., Hersey S.P., Flagan R.C., Wennberg P.O. and Seinfeld J.H., Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proceedings of the National Academy of Science*, 2010, vol. 107, p. 6640-6645.

Tao S., Lu X., Levac N., Bateman A.P., Nguyen T.B., Bones D.L., Nizkorodov S.A., Laskin J., Laskin A. and Yang, X., Molecular characterization of organosulfates in organic aerosols from Shanghai and Los Angeles urban areas by nanospray-desorption electrospray ionization high-resolution mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 10993-11001.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M. and Robinson A.L., Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8773-8781.

Tolocka M.P. and Turpin B., Contribution of organosulfur compounds to organic aerosol mass, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 7978-7983.

Toxicological profiles for three organic acids, 2007, <https://ndep.nv.gov/bmi/docs/071116-organicacidprofiles.pdf>

Volkamer R., Ziemann P.J. and Molina M.J., Secondary organic aerosol formation from acetylene (C_2H_2): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 1907-1928.

Yassine M.M., Dabek-Zlotorzynska E., Harir M. and Schmitt-Kopplin P., Identification of weak and strong organic acids in atmospheric aerosols by capillary electrophoresis-mass spectrometry and ultra-high-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 2012, vol. 84, p. 6586-6594.

Zhang X., Lin Y.-H., Surratt J.D. and Weber R.J., Sources, composition and absorption ångström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, vol. 47, p. 3685-3693.

Zhang H., Worton D.R., Lewandowski M., Ortega J., Rubitschun C.L., Park J.-H., Kristensen K., Campuzano-Jost P., Day D.A., Jimenez J.L., Jaoui M., Offenberg J.H., Kleindienst T.E., Gilman J., Kuster W.C., De Gouw J., Park C., Schade G.W., Frossard A.A., Russell L., Kaser L., Jud W., Hansel A., Cappellin L., Karl T., Glasius M., Guenther A., Goldstein A.H., Seinfeld J.H., Gold A., Kamens R.M. and Surratt J.D., Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 9437-9446.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013a, vol. 72, p. 97-104.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013b, vol. 75, p. 103-112.

Table 1. Summary of experimental conditions and OS and sulfonate formations from NAP photooxidation.

Date	Chamber Side	Inorganic seed aerosol	Initial [PAH] ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Initial [NO] (ppb)	T (K)	RH (%)	[M - H] ⁻ detected ions (m/z)					
							Sulfonates (ng m ⁻³)			Organosulfates (ng m ⁻³)		
							C ₆ H ₅ O ₄ S ⁻ (172.9905) ^a (1)*	C ₇ H ₅ O ₄ S ⁻ (184.9903) ^b (1)*	C ₁₀ H ₉ O ₆ S ⁻ (257.0139) ^c (2)*	C ₁₀ H ₉ O ₇ S ⁻ (273.0063) ^c (4)*	C ₁₀ H ₁₁ O ₇ S ⁻ (275.0228) ^c (3)*	C ₁₀ H ₁₀ NO ₉ S ⁻ (320.0021) ^c (2)*
08/26/2014	N	Mg.	258.1	388.1	302	53-72	2.9	<i>N.d.</i>	0.7	0.7	0.6	0.2
	S	Mg. Ac.	257.2	298.5	302	52-70	7.8	1.2	1.3	1.5	0.9	0.4
09/16/2014	N	Ammo.	255.1	388.1	302	78-99	<i>Not detected</i>			0.1	<i>N.d.</i>	0.1
	S	Ammo. Ac.	255.8	375.3	302	73-99	13.6	1.4	1.9	4.2	3.6	0.3
09/20/2014	N	Mg.	253.7	384.7	300	60-104	<i>Not detected</i>					
	S	Mg. Ac.	254.3	378.4	300	60-101	5.5	0.8	1.5	1.1	1.4	2.5
09/28/2014	N	Ammo.	254.4	399.7	297	17-24	6.4	0.7	0.7	0.4	0.4	0.3
	S	Ammo. Ac.	253.6	378.9	297	16-23	5.4	0.4	1.1	3.2	1.9	1.7
10/02/2014	N	Ammo.	397.8	390.2	301	62-102	<i>Not detected</i>					
	S	Ammo. Ac.	398.6	390.6	301	60-103	4.0	0.7	0.6	1.8	1.5	3.9
10/03/2014	N	Mg.	398.5	363.8	302	65-105	5.8	1.3	0.4	2.9	0.4	2.9
	S	Mg. Ac.	399.3	372.5	302	63-104	5.8	1.4	0.8	3.3	1.3	3.9
10/06/2014	N	Ammo.	398.5	396.3	296	44-88	<i>Not detected</i>					
	S	Ammo. Ac.	399.3	398.5	296	41-91	5.7	1.0	0.5	2.9	2.3	0.4
10/09/2014	N	Mg.	398.5	380	291	13-17	6.2	0.7	<i>Not detected</i>		0.1	<i>N.d.</i>
	S	Mg. Ac.	399.3	375.8	291	15-19	8.9	1.1	0.1	1.0	1.1	0.4
10/10/2014	N	Mg. Ac.	398.5	368.6	293	52-80	6.4	0.6	0.1	0.9	0.8	0.7
	S	Ammo. Ac.	399.3	391.4	293	53-75	13.7	1.4	0.3	4.9	3.5	2.2
10/18/2014	N	Mg. Ac.	397.8	370.2	289	15-20	4.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	S	Ammo. Ac.	398.6	365.7	289	16-19	4.5	0.3	0.4	0.7	0.6	0.4
Dark control	N	Ammo. Ac.	399.3	371.9	295	63-55	<i>Not detected</i>					
	S	Mg. Ac.	398.6	376.8	295	60-58	<i>Not detected</i>					

Ammo: Ammonium sulfate seed aerosol ((NH₄)₂SO₄); Mg.: Magnesium sulfate seed aerosol (MgSO₄); Ac.: Acidified sulfate seed aerosol; ^a quantified using 4-hydroxybenzene sulfonate; ^b quantified using 2-formylbenzene sulfonate; ^c quantified using both phenyl and benzyl sulfates and averaged. *N.d.*: not detected. *Number of detected parent ions.

Table 2. Summary of experimental conditions and OS and sulfonate formations from 2-MeNAP photooxidation.

Date	Chamber Side	Inorganic seed aerosol	Initial [PAH] ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Initial [NO] (ppb)	T (K)	RH (%)	[M - H] ⁻ detected ions (<i>m/z</i>)			
							Organosulfates (ng m^{-3})			
							$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6\text{S}^-$ (217.9751) ^a (2)*	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}^-$ (231.0333) ^a (1)*	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$ (287.0243) ^a (1)*	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S}^-$ (289.0330) ^a (3)*
10/20/2014	N	Ammo.	399.3	350.7	288	41-73	5.1	0.6	0.2	0.1
	S	Ammo. Ac.	399.3	356.7	288	44-70	11.3	1.2	1.3	0.3
10/22/2014	N	Mg.	397.1	356.7	290	28-29	2.3	1.7	<i>N.d.</i>	<i>N.d.</i>
	S	Mg. Ac.	398.6	415.4	290	30-31	3.4	2.0	2.0	0.3
10/25/2014	N	Ammo.	397.8	370.2	287	20-23	<i>N.d.</i>	0.5	<i>N.d.</i>	0.5
	S	Ammo. Ac.	398.6	<i>N.I.</i>	287	25-28	4.7	3.3	3.3	3.1
10/30/2014	N	Mg.	397.8	<i>N.I.</i>	<i>N.I.</i>	<i>N.I.</i>	3.0	1.3	<i>N.d.</i>	1.8
	S	Mg. Ac.	398.6	<i>N.I.</i>	<i>N.I.</i>	<i>N.I.</i>	8.2	3.1	2.5	4.3
10/31/2014	N	Mg. Ac.	398.5	352.2	287	43-60	6.6	1.2	3.1	12.1
	S	Ammo. Ac.	399.3	355.2	287	41-57	8.5	1.4	4.7	10.0
11/03/2014	N	Mg.	397.1	386.8	280	49-53	4.3	1.4	2.6	2.4
	S	Mg. Ac.	397.8	416.9	280	51-54	9.3	2.6	4.8	5.7
Sulfonates (ng m^{-3})										
Date	Chamber Side	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$ (172.9905) ^b (1)*	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$ (184.9903) ^c (1)*	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$ (187.0066) ^b (2)*	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$ (199.0052) ^c (3)*	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$ (200.9851) ^d (1)*	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{S}^-$ (215.0008) ^c (2)*	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{S}^-$ (227.0013) ^c (2)*	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^-$ (228.9804) ^b (1)*	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{S}^-$ (229.0159) ^b (1)*
10/20/2014	N	29.9	1.4	8.2	5.1	42.6	5.9	11.1	2.0	1.6
	S	76.8	4.0	19.7	10.9	98.1	12.7	26.2	7.5	4.5
10/22/2014	N	24.4	2.5	5.4	2.9	24.4	4.1	10.4	3.2	1.8
	S	45.0	4.1	10.9	4.2	39.4	6.4	18.1	5.9	2.4
10/25/2014	N	0.9	0.4	0.8	0.6	3.0	0.5	<i>N.d.</i>	0.3	0.3
	S	60.1	5.1	21.9	9.2	52.6	9.7	10.0	1.8	3.0
10/30/2014	N	17.4	2.2	3.8	4.1	25.8	4.7	2.6	1.7	2.5
	S	62.7	5.3	11.7	9.5	61.9	12.9	8.5	2.75	7.3
10/31/2014	N	33.3	2.7	7.3	8.4	45.4	7.2	7.0	2.0	4.7
	S	48.0	3.7	10.9	11.6	62.4	9.7	10.8	2.1	6.9
11/03/2014	N	31.7	2.9	7.7	9.3	46.9	7.5	5.5	2.4	5.6
	S	66.6	5.5	17.2	16.1	84.7	14.0	14.5	4.2	11.1

Ammo: Ammonium sulfate seed aerosol ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); Mg.: Magnesium sulfate seed aerosol (MgSO_4); Ac.: Acidified sulfate seed aerosol; *N.I.*: No Information; *N.d.*: not detected; ^a quantified using both phenyl and benzyl sulfates and averaged; ^b quantified using 4-hydroxybenzene sulfonate; ^c quantified using 2-formylbenzene sulfonate; ^d quantified using 4-sulfobenzoic acid. *Number of detected parent ions.

Table 3. Concentrations (pg m^{-3}) of aromatic OSs and sulfonates detected in either NAP or 2-MeNaP chamber experiments and fine aerosol from two urban locations.

Site Name	Date	OC ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	Sulfonate concentration (pg m^{-3})					Organosulfate concentration (pg m^{-3})				
			$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$ (172.9905) ^a	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$ (184.9903) ^b	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$ (199.0052) ^b	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$ (200.9851) ^c	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{S}^-$ (215.0008) ^b	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{S}^-$ (229.0159) ^b	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6\text{S}^-$ (217.9751) ^d	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}^-$ (231.0333) ^d	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{S}^-$ (257.0139) ^d	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S}^-$ (289.0330) ^d
Lahore Pakistan	04/30/2007	64.2	408.7	159.4	2045.5	1300.1	279.5	215.0	N.d.	387.7	47.9	213.7
	05/06/2007	48.9	414.2	101.0	2416.7	403.1	274.9	391.3	N.d.	254.6	N.d.	50.1
	05/12/2007	48.1	185.7	156.5	3374.4	209.5	162.2	333.9	N.d.	414.8	N.d.	27.9
	11/02/2007	174.1	698.1	261.1	619.6	2620.2	483.4	274.8	N.d.	1078.1	181.8	N.d.
	11/08/2007	66.8	764.9	129.0	302.9	2956.9	340.3	244.2	N.d.	408.1	175.7	1239.1
Pasadena USA	05/17/2010	2.2	N.d.	11.7	14.1	N.d.	11.5	188.0	N.d.	4.02	N.d.	N.d.
	05/18/2010	2.4	9.7	24.0	15.1	29.1	20.5	169.5	N.d.	N.d.	N.d.	14.8
	05/19/2010	4.2	42.8	27.1	56.5	96.1	39.3	325.1	1.2	N.d.	N.d.	N.d.
	05/23/2010	2.2	4.5	4.2	N.d.	N.d.	5.7	64.4	N.d.	33.4	N.d.	N.d.
	05/24/2010	2.6	15.7	14.0	17.3	58.8	8.9	134.1	N.d.	18.5	1.2	9.2
	05/25/2010	3.0	26.8	25.7	27.4	87.2	22.3	165.5	N.d.	3.7	N.d.	6.1
	05/28/2010	2.6	19.4	26.0	16.0	55.6	10.8	138.6	N.d.	10.7	N.d.	N.d.
	06/11/2010	2.6	9.9	19.4	31.1	64.6	23.3	233.2	N.d.	4.7	N.d.	5.7

^a Quantified using 4-hydroxybenzene sulfonate; ^b quantified using 2-formylbenzene sulfonate; ^c quantified using 4-sulfobenzoic acid, ^d quantified using both phenyl and benzyl sulfates and averaged. Different isomers for one ion have been summed; N.d.: not detected.

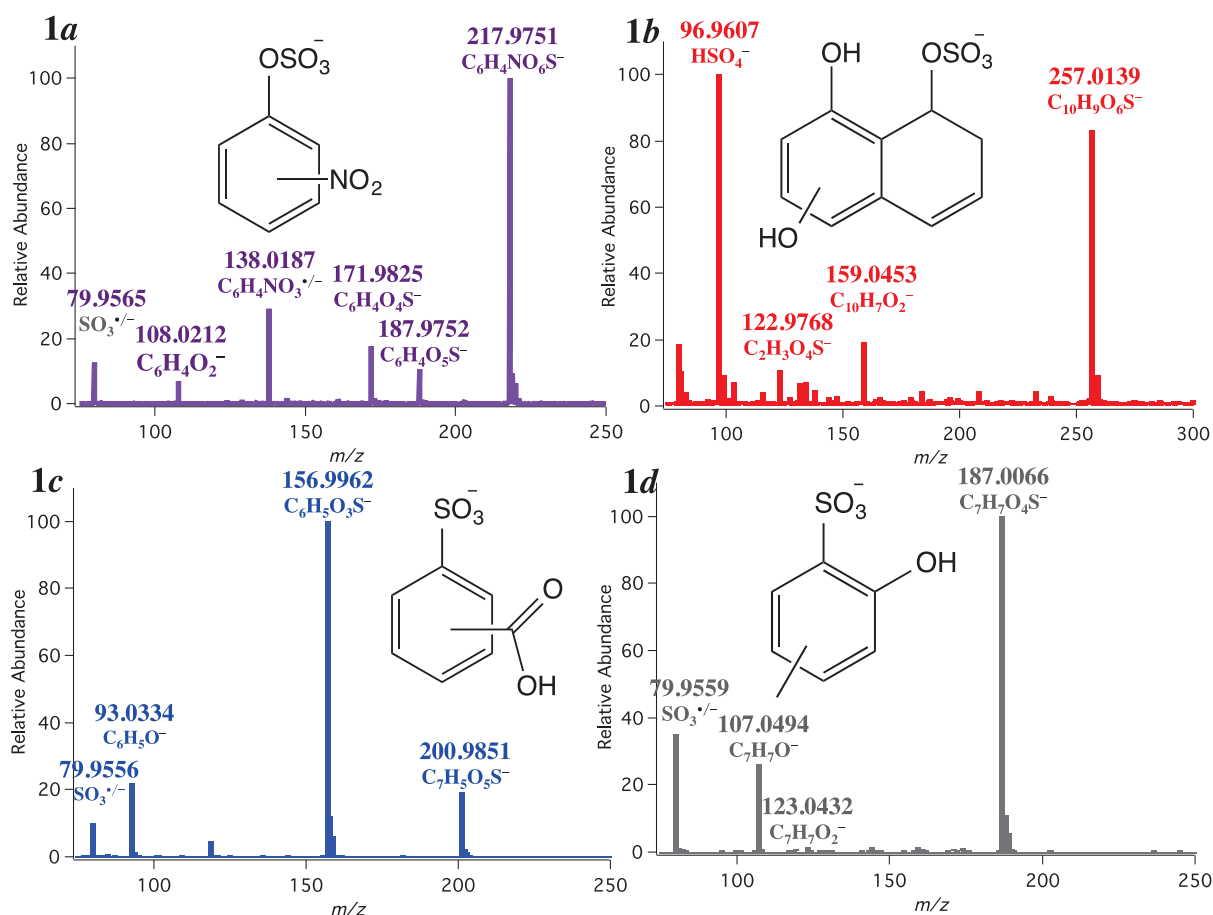


Figure 1. MS² spectra obtained for selected NAP- and 2-MeNAP-derived OSs and sulfonates: (1a) m/z 217.9751 ($C_6H_4NO_6S^-$), (1b) m/z 257.0139 ($C_{10}H_9O_6S^-$), (1c) m/z 200.9851 ($C_7H_5O_5S^-$) and (1d) m/z 187.0066 ($C_7H_7O_4S^-$). Proposed structures for the different parent ions are also reported on each spectrum. Ions at m/z 187.0066, 200.9851, 217.9751 have been identified in 2-MeNAP SOA. The parent ion at m/z 257.0139 has been only identified in NAP SOA. Fragmentation schemes are proposed in supplemental information Figure S2.

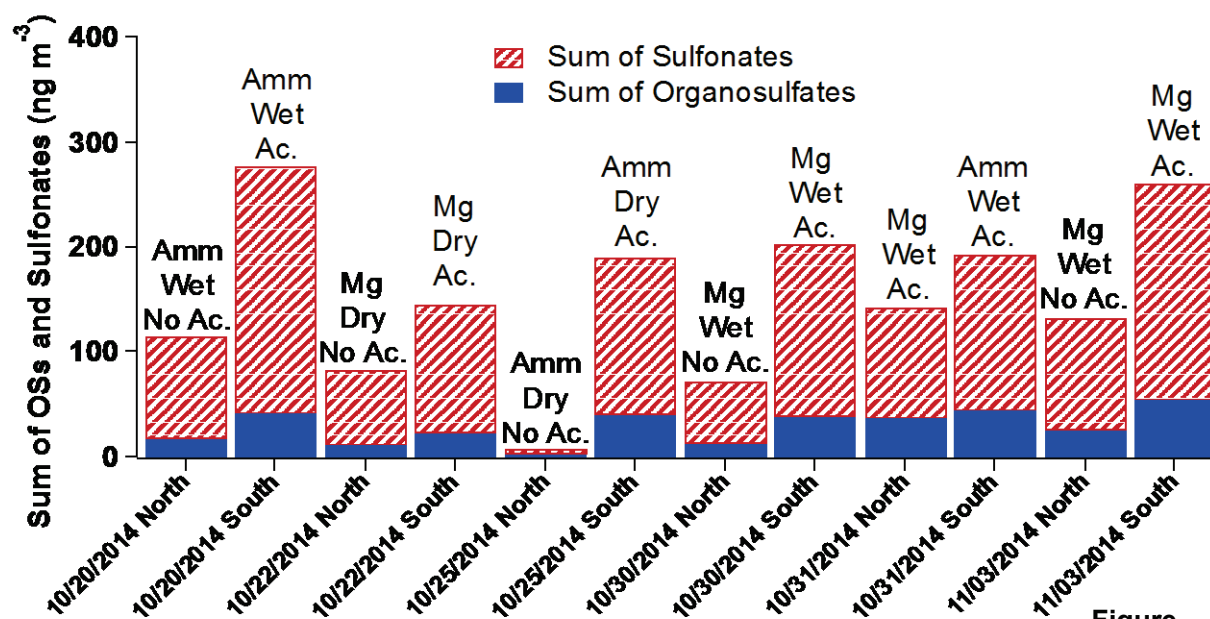


Figure 2.

Quantification of the identified OSs and sulfonates arising from SOA produced by the photooxidation of 2-MeNAP (experimental conditions are reported in Table 2). Amm, Mg correspond to Ammonium and Magnesium sulfate seed aerosols, respectively. Wet and Dry indicate experimental humidity conditions. Ac. and No Ac. correspond to acidified and no-acidified sulfate seed aerosol, respectively.

Evidence for an Unrecognized Secondary Anthropogenic Source of Organosulfates and Sulfonates: Gas-Phase Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Sulfate Aerosol

Matthieu Riva[†], Sophie Tomaz^{‡,§}, Tianqu Cui[†], Ying-Hsuan Lin[†], Emilie Perraudin^{‡,§}, Avram Gold[†], Elizabeth A. Stone[#], Eric Villenave^{‡,§} and Jason D. Surratt^{†,}*

[†]Department of Environmental Sciences and Engineering, Gillings School of Global Public Health, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599, USA

[‡]University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[§]CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

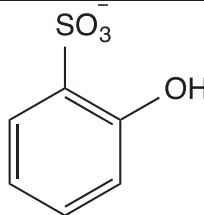
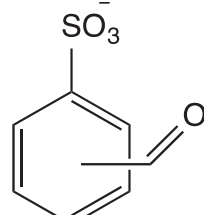
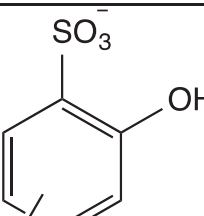
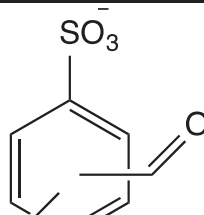
[#]Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa City, IA 52242, USA

* To whom correspondence should be addressed.

Jason D. Surratt, Email: surratt@unc.edu

This supporting information contains 21 pages: 1 Table and 4 Figures.

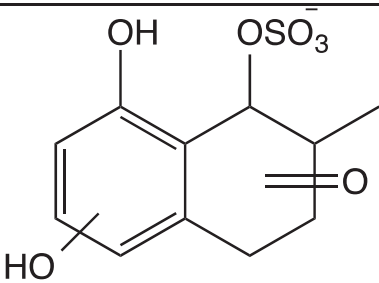
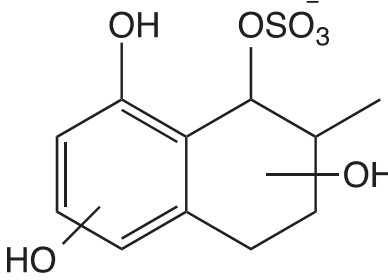
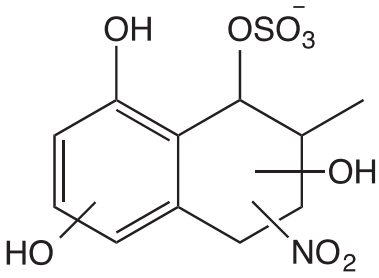
Table S1. Proposed structures, retention times, formulas and accurate masses of organosulfates and sulfonates identified in naphthalene (NAP) and 2-methylnaphthalene (2-MeNAP) SOA.

[M - H] ⁻ ion (<i>m/z</i>)	VOC	Retention time (min)	Measured mass	Error (ppm)	Q-TOFMS suggested formula	Proposed structure
173	NAP/2-MeNAP	5.82	172.9905	3.20	C ₆ H ₅ O ₄ S ⁻	
185	NAP/2-MeNAP	6.73	184.9903	2.89	C ₇ H ₅ O ₄ S ⁻	
187	2-MeNAP	7.75	187.0071	1.97	C ₇ H ₇ O ₄ S ⁻	
		8.10	187.0066	4.83		
199	2-MeNAP	6.71	199.0052	6.46	C ₈ H ₇ O ₄ S ⁻	
		7.82	199.0660	6.00		
		8.10	199.0071	6.94		

201	2-MeNAP	4.49	200.9851	2.47	$C_7H_5O_5S^-$	
215	2-MeNAP	6.43	214.9997	5.22	$C_8H_7O_5S^-$	
		6.98	215.0001	3.67		
218	2-MeNAP	6.45	217.9768	-1.38	$C_6H_4NO_6S^-$	
		7.04	217.9751	6.40		
227	2-MeNAP	6.98	227.0009	4.73	$C_9H_7O_5S^-$	
		9.20	227.0013	5.78		

229	2-MeNAP	5.87	228.9804	0.26	$C_8H_5O_6S^-$	
229 (2)	2-MeNAP	6.70	229.0159	4.24	$C_9H_9O_5S^-$	
231	2-MeNAP	7.54	231.0333	7.88	$C_9H_{11}O_5S^-$	<i>Not Identified</i>
257	NAP	5.83	257.0139	3.46	$C_{10}H_9O_6S^-$	
		6.92	257.0125	-2.81		

273	NAP	5.79	273.0063	-1.11	$C_{10}H_9O_7S^-$	
		6.20	273.0073	-5.56		
		6.46	273.0074	-5.55		
		6.70	273.0091	-6.42		
275	NAP	5.35	275.0228	3.24	$C_{10}H_{11}O_7S^-$	
		5.80	275.0231	8.37		
		6.03	275.0225	2.31		

287	2-MeNAP	7.50	287.0243	0.49	$C_{11}H_{11}O_7S^-$	
		5.35	289.0387	-0.01		
		6.43	289.0367	7.5		
289	2-MeNAP	8.37	289.0330	2.86	$C_{11}H_{13}O_7S^-$	
		7.33	320.0082	-4.11		
		7.77	320.0021	-3.24		
320	NAP	7.33	320.0082	-4.11	$C_{10}H_{10}NO_9S^-$	
		7.77	320.0021	-3.24		

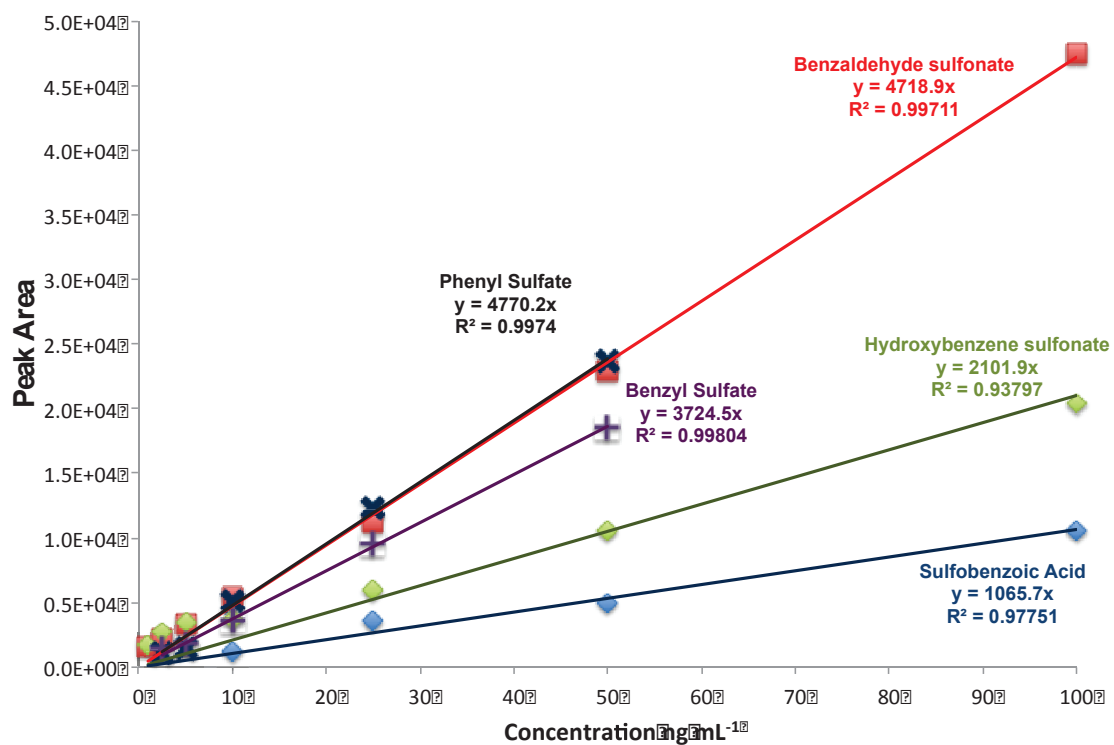


Figure S1. Calibration curves for the different standards used to quantify the identified organosulfates and sulfonates.

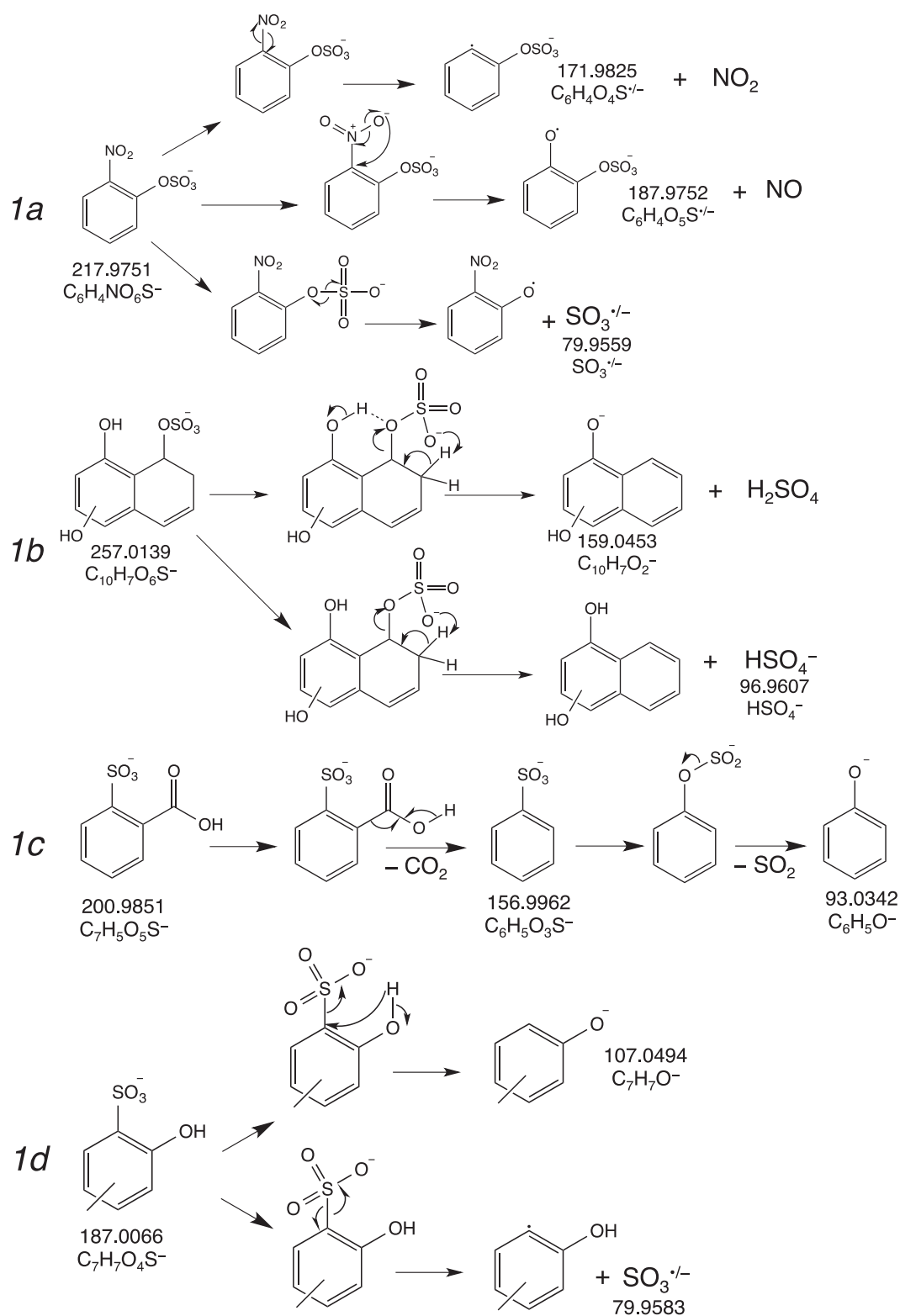


Figure S2. Fragmentation schemes for selected NAP- and 2-MeNAP derived OSs and sulfonates: (1a) m/z 217.9751 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6\text{S}^-$), (1b) m/z 257.0139 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{S}^-$), (1c) m/z 200.9851 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$) and (1d) m/z 187.0066 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$) MS² spectra are presented in the Figure 1.

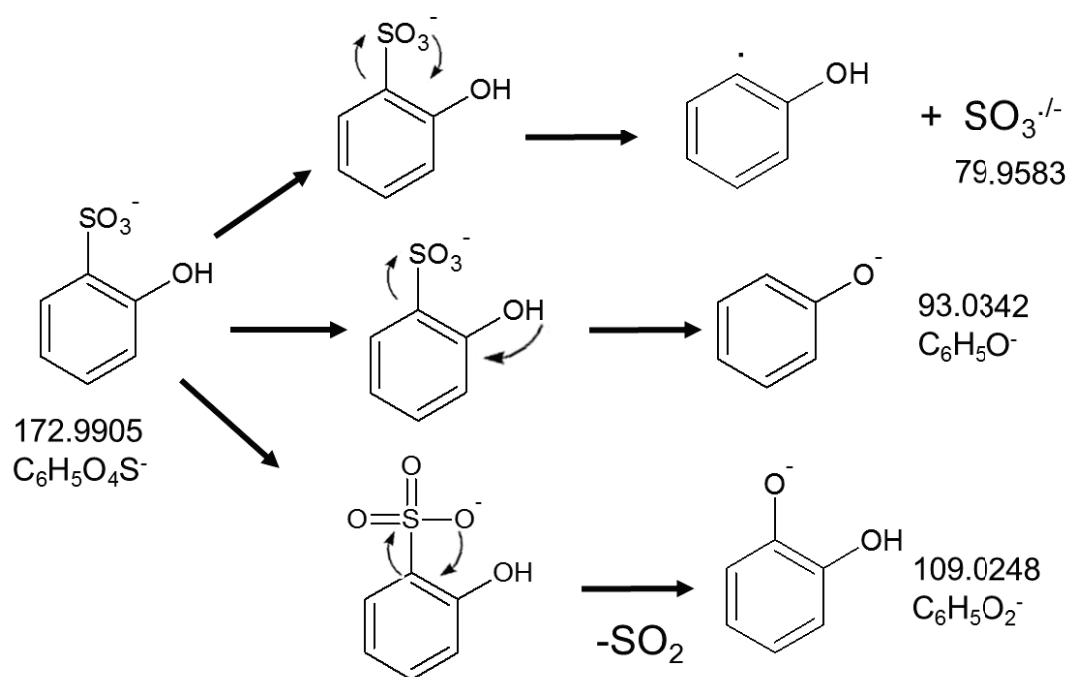
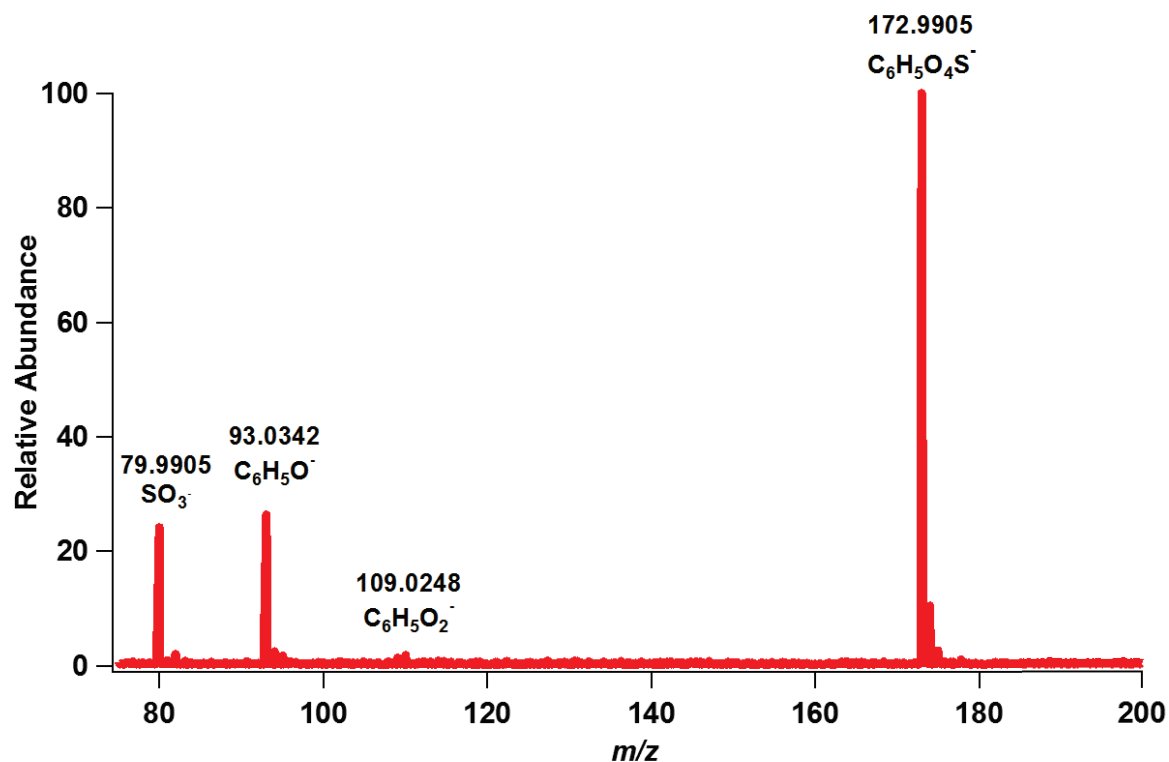


Figure S3a. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 172.9905.

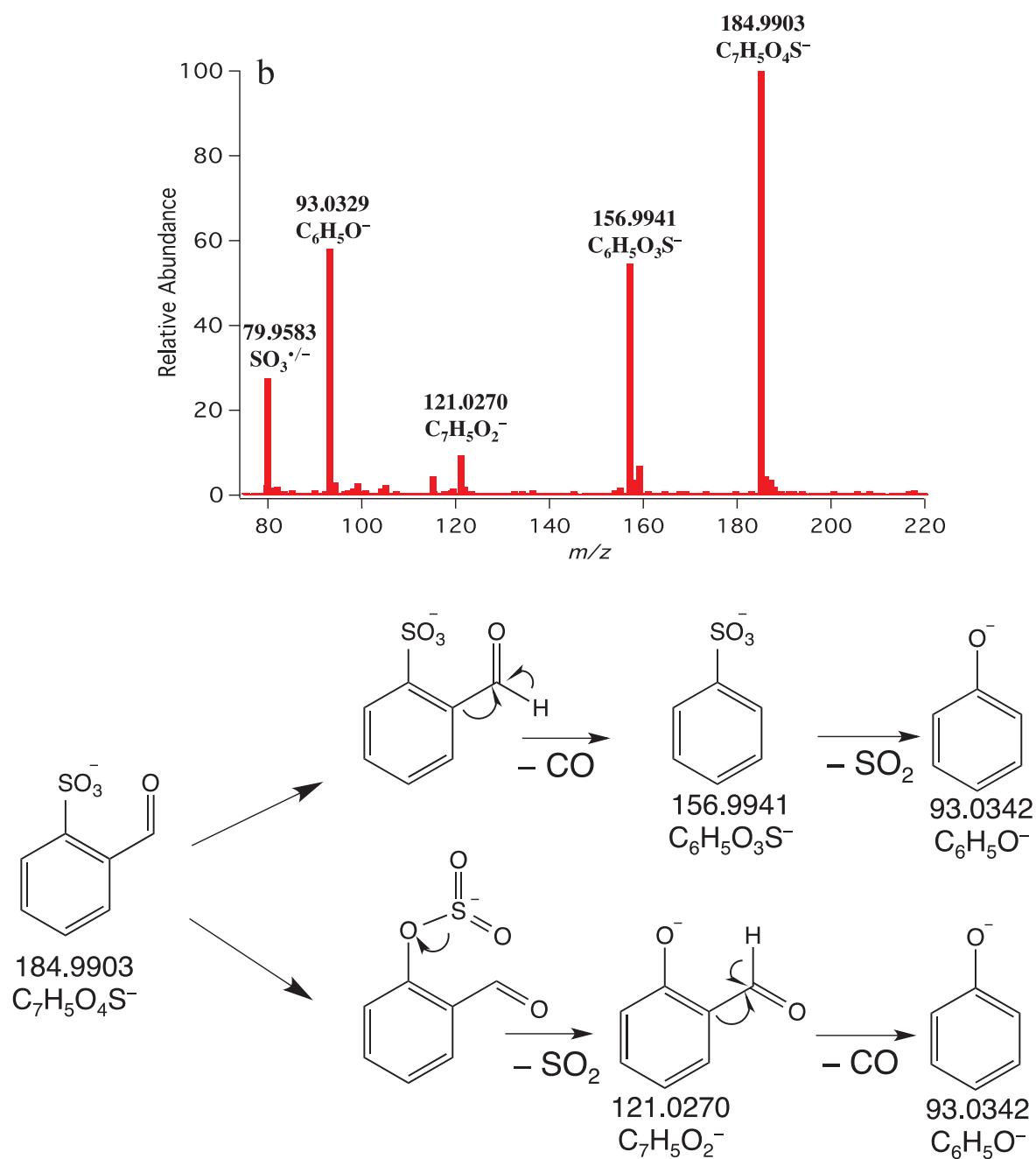


Figure S3b. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 184.9903.

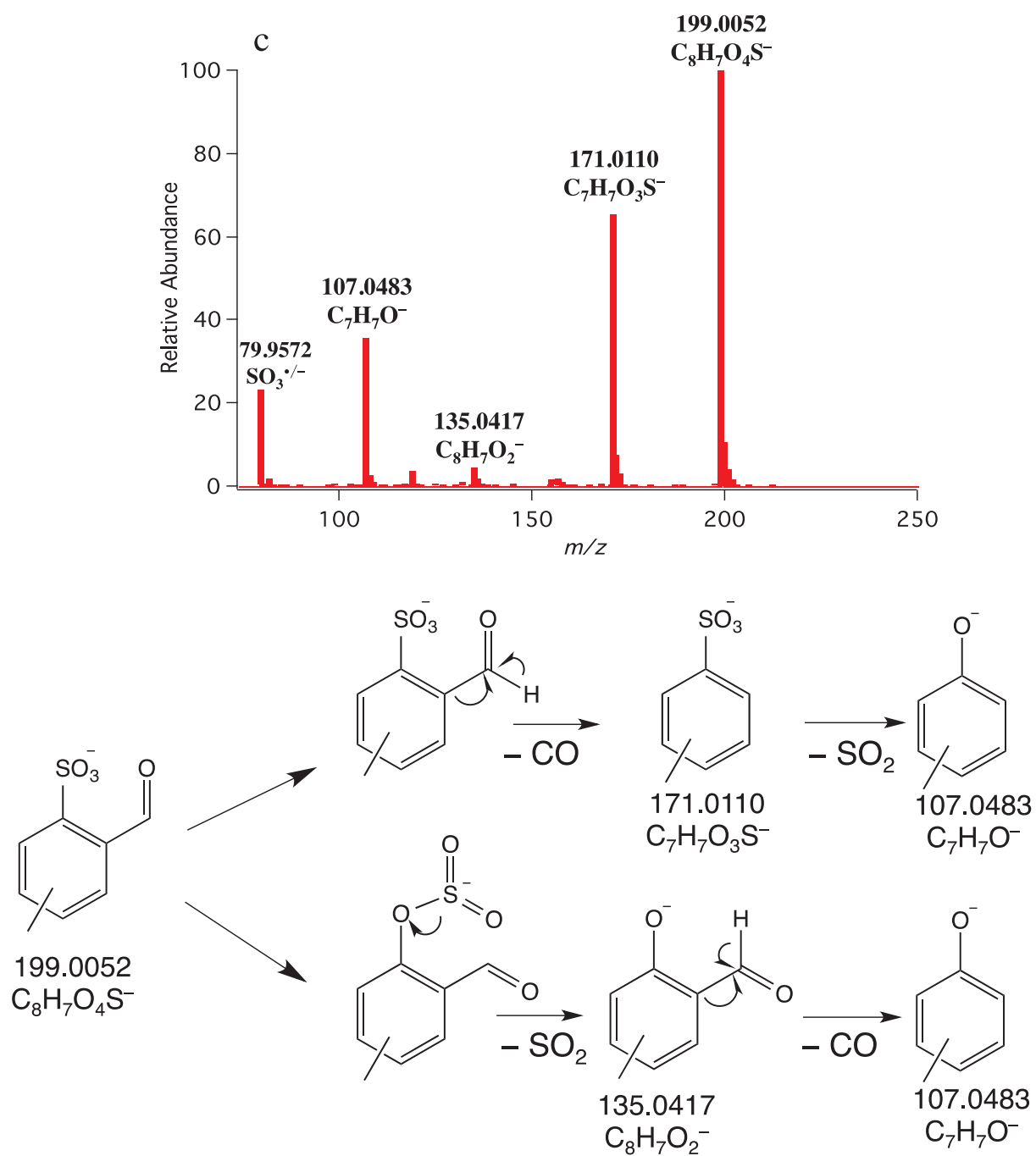


Figure S3c. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 199.0052.

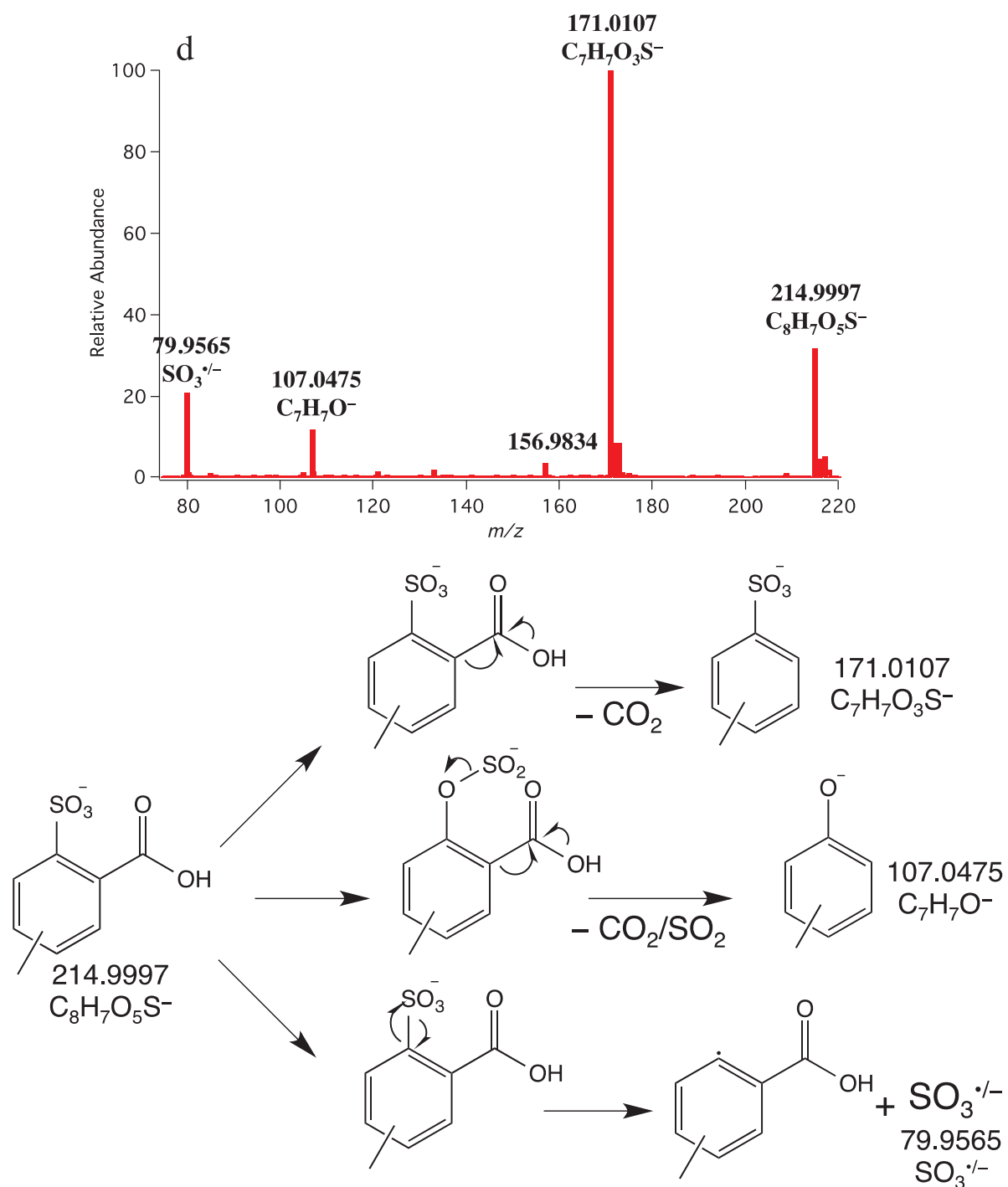


Figure S3d. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 214.9997.

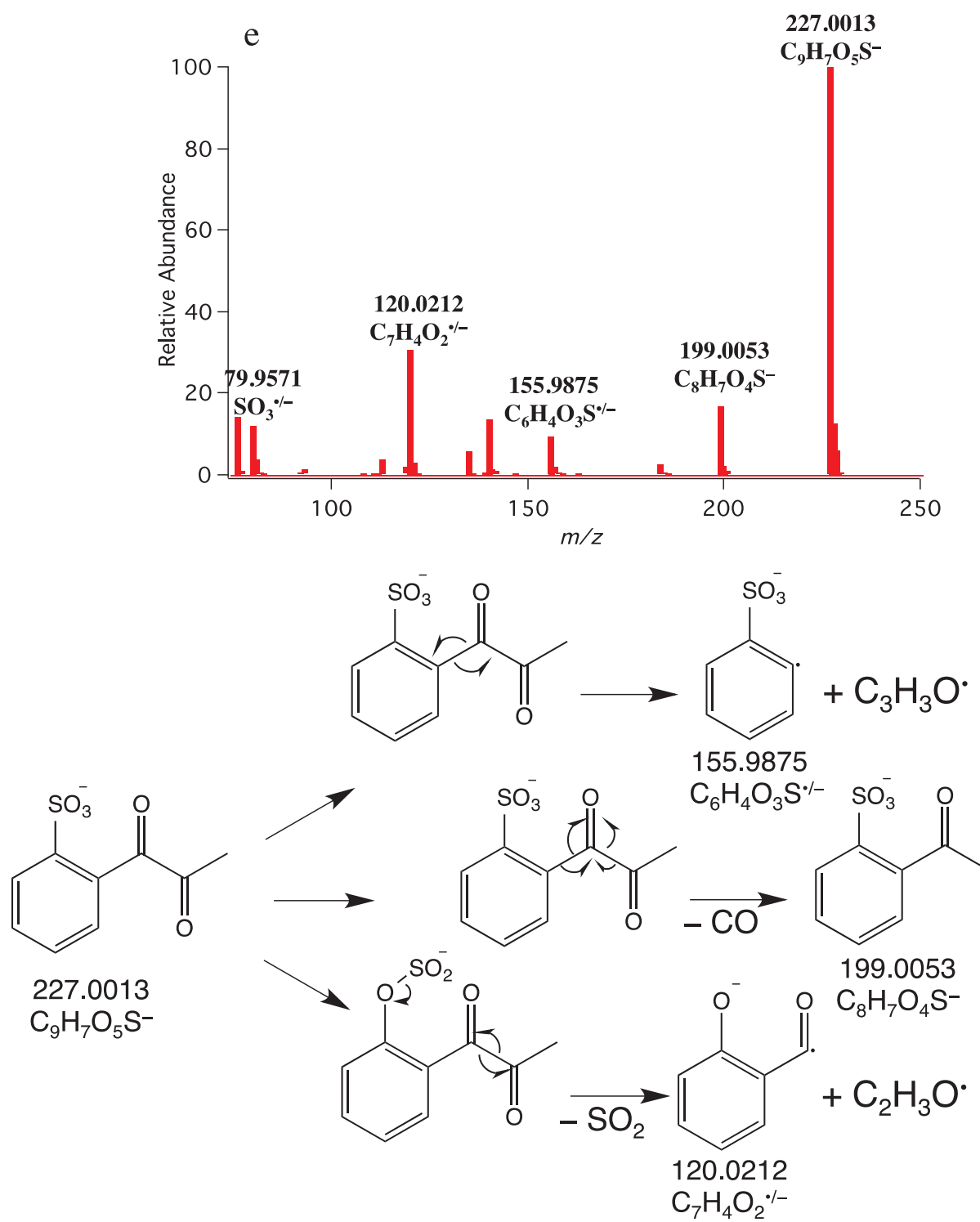


Figure S3e. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 227.0013.

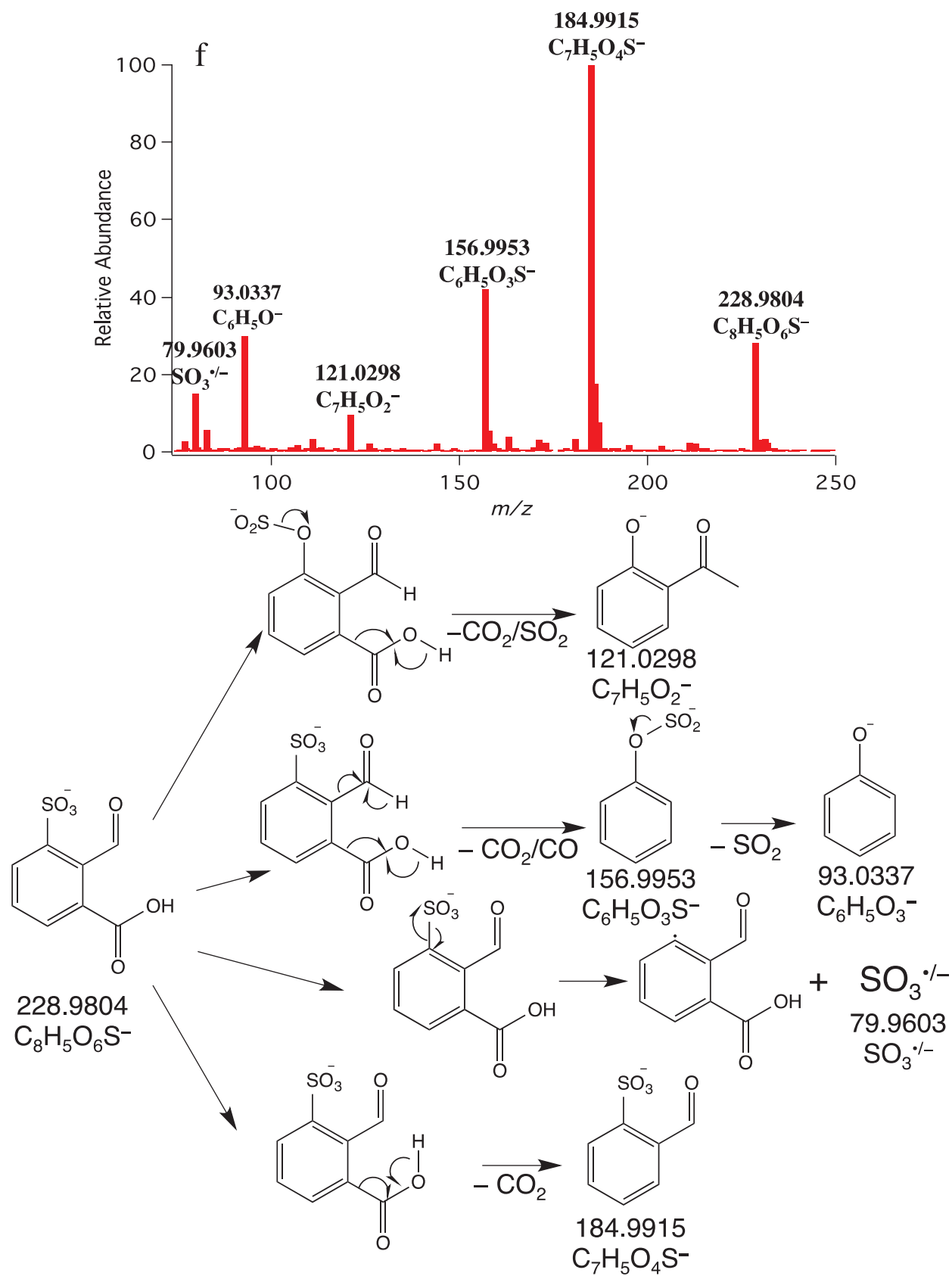


Figure S3f. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 228.9804.

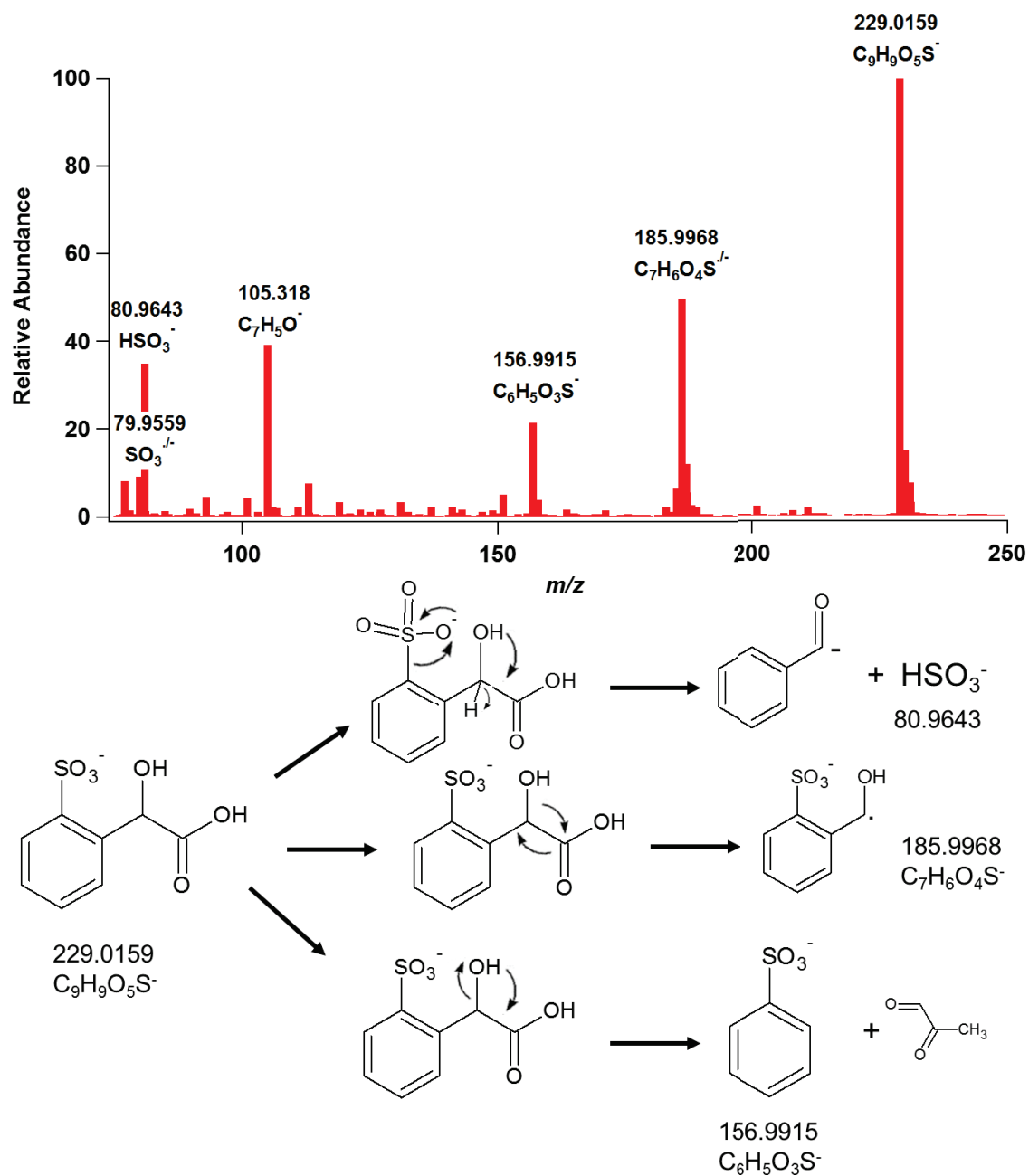


Figure S3g. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 229.0159.

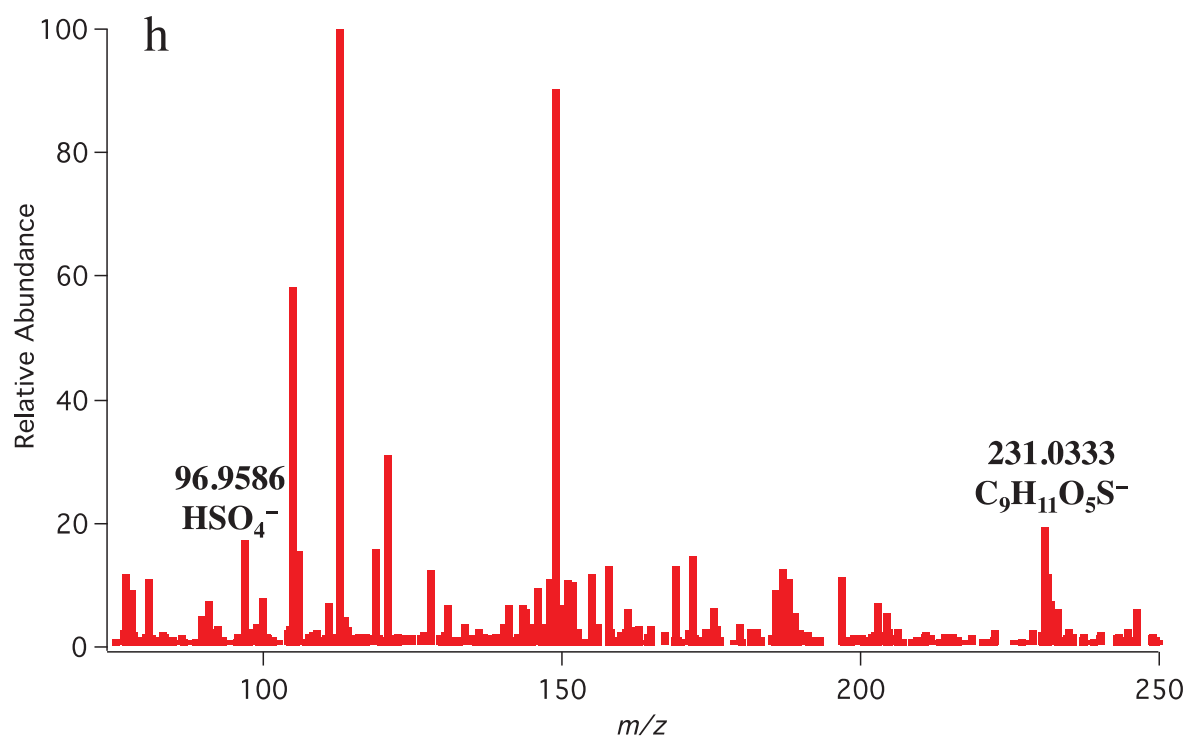


Figure S3h. MS² spectrum of ion at m/z 231.0333.

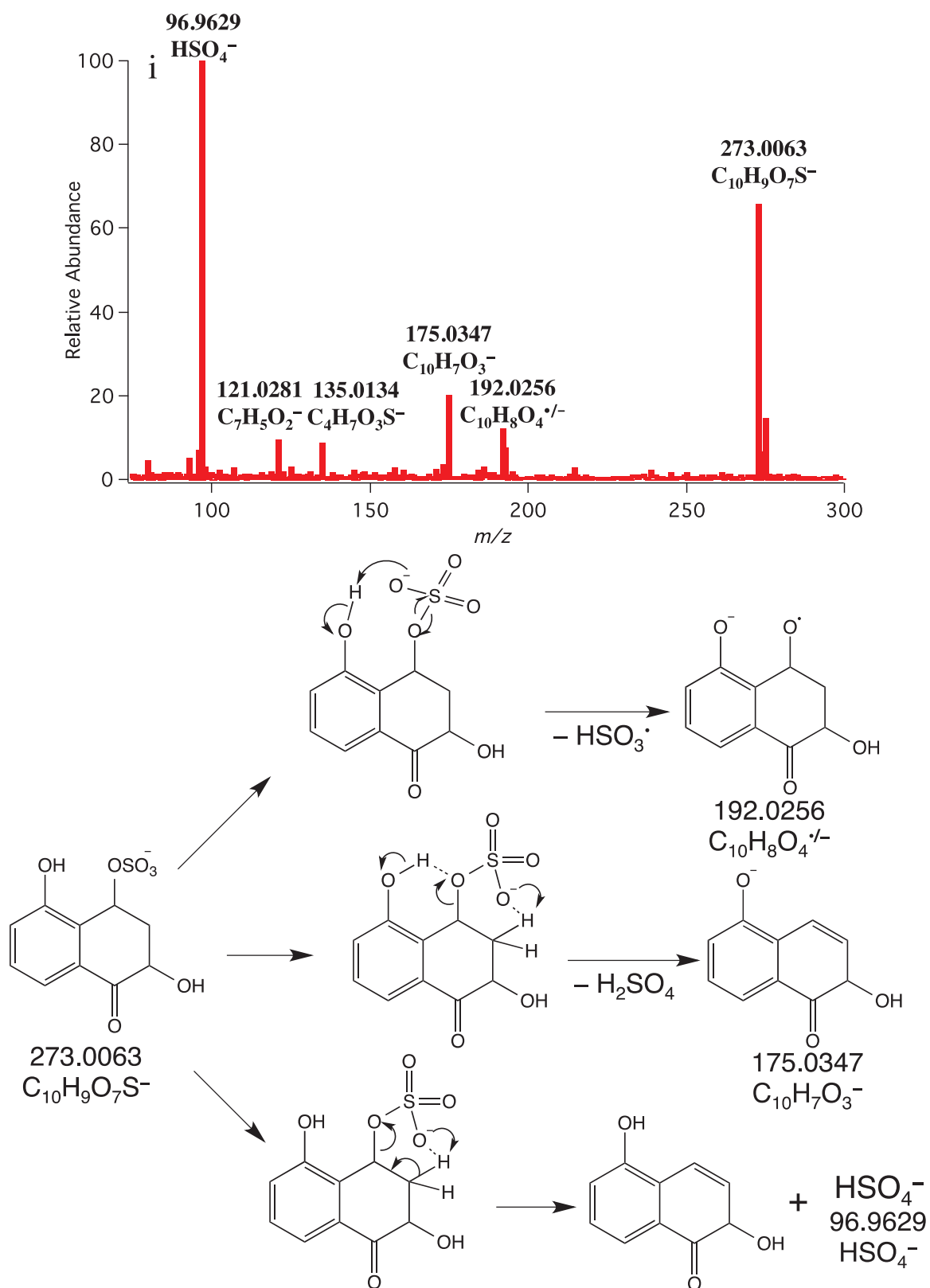


Figure S3i. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 273.0063.

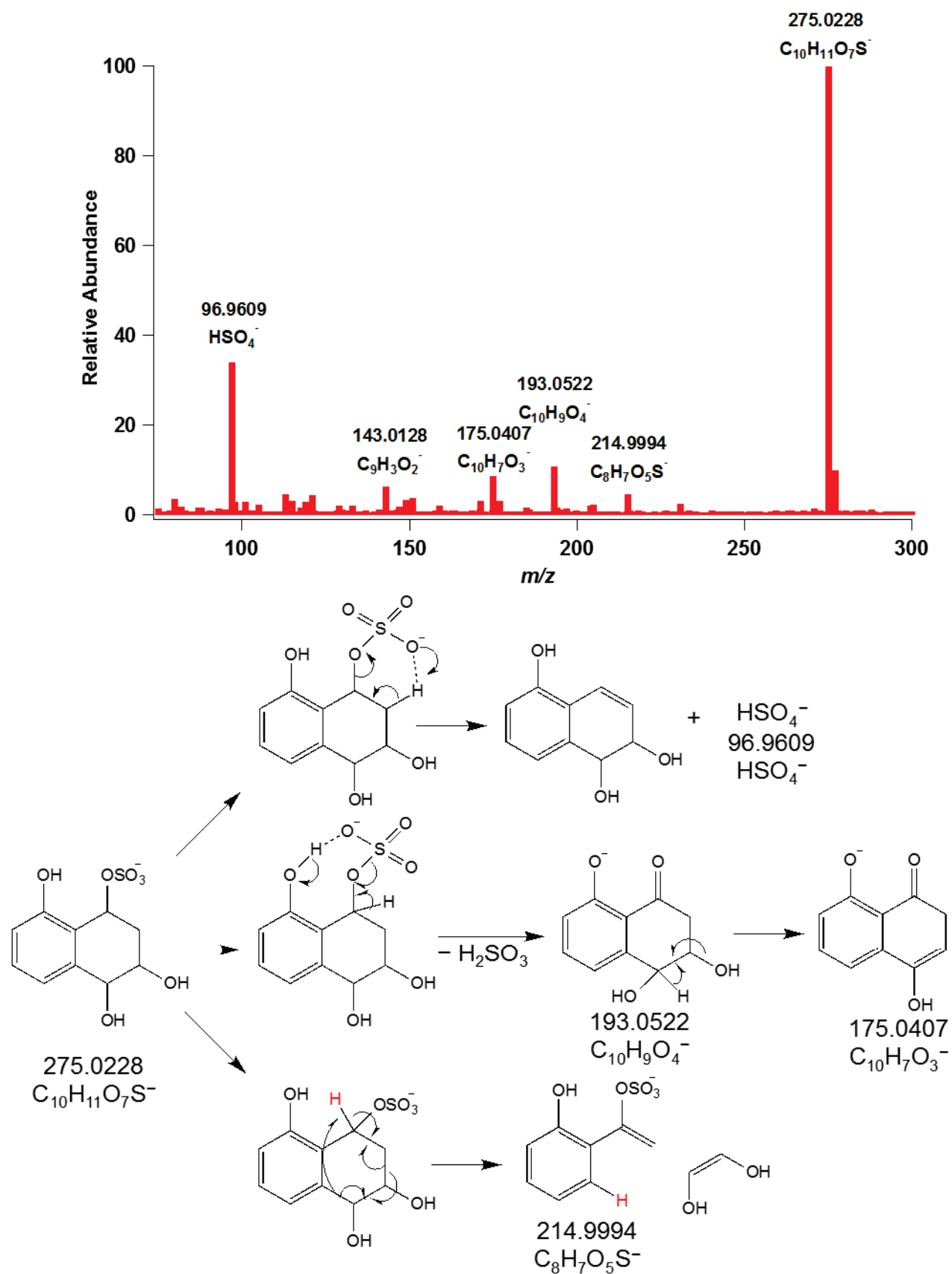


Figure S3j. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 275.0228.

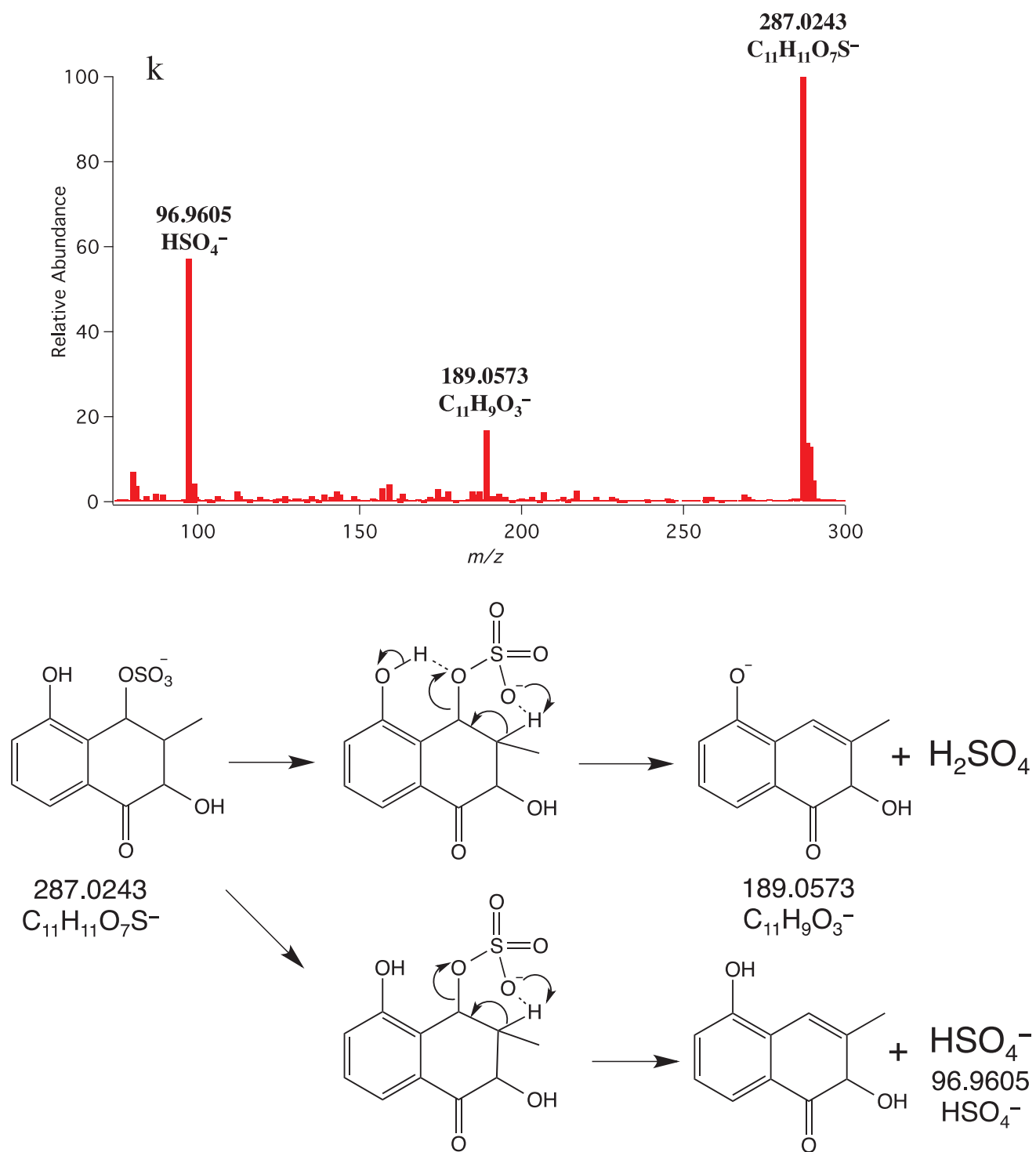


Figure S3k. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 287.0243.

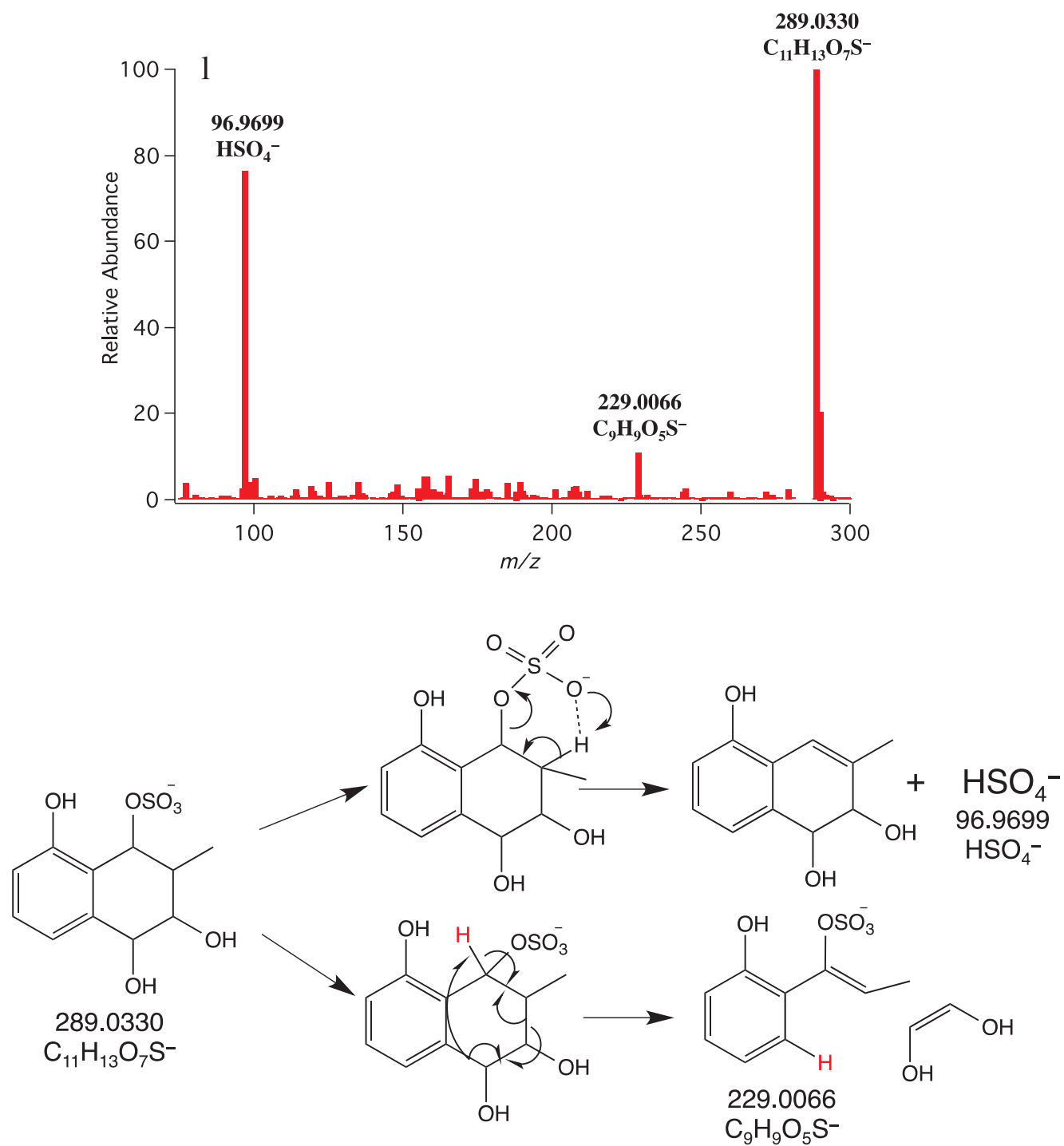


Figure S3I. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 289.0330.

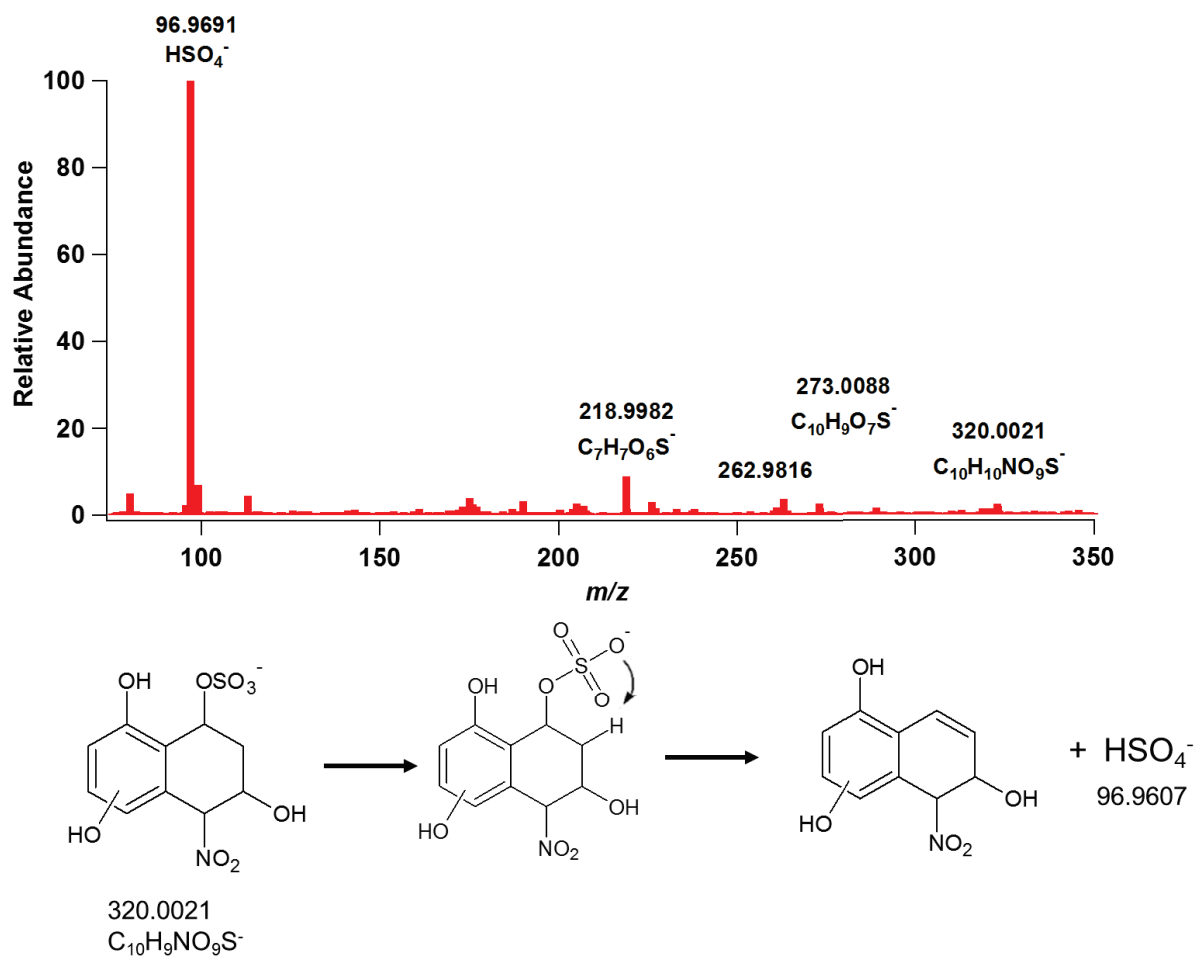


Figure S3m. MS² spectrum and fragmentation pathway of ion at m/z 320.0021.

Figure S3. MS/MS spectra and corresponding fragmentation scheme of the different identified OSs and sulfonates from the photooxidation of NAP and 2- MeNAP.

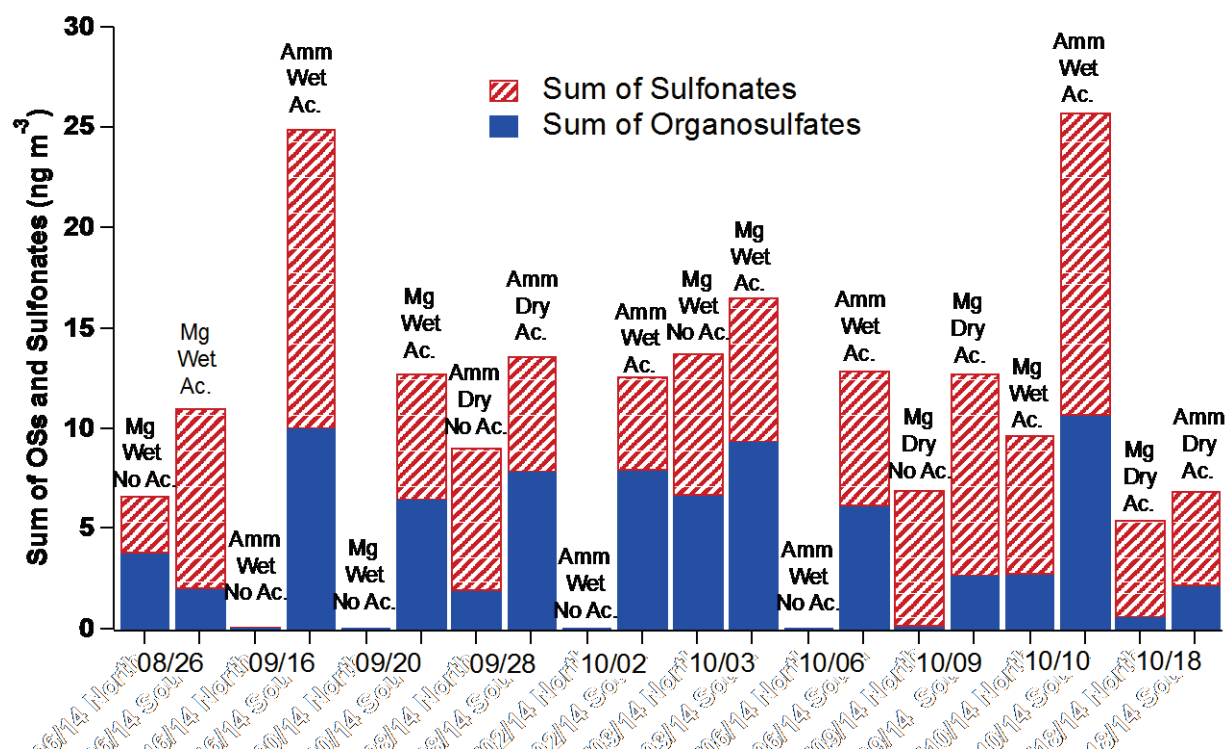


Figure S4. Quantification of the identified OSs and sulfonates arising from the photooxidation of NAP (experimental conditions are reported in Table 1). Amm, and Mg correspond to Ammonium and Magnesium sulfate seed aerosols respectively. Wet and Dry indicate experimental humidity conditions. Ac. and No Ac. correspond to acidified and no-acidified sulfate seed aerosol, respectively.

Article n° 4

Molecular identification of light-absorbing
compounds formation from gaseous PAHs
photooxidation: effect of seed aerosol, acidity
and chemical characterization

Molecular identification of light-absorbing compounds formation from gaseous PAHs photooxidation: effect of seed aerosol, acidity and chemical characterization

Sophie Tomaz^{‡,§}, Matthieu Riva[†], Tianqu Cui[†], Emilie Perraudin^{‡,§}, Avram Gold[†], Jason D. Surratt[†] and Eric Villenave^{‡,§,*}

[‡]University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[§]CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[†]Department of Environmental Sciences and Engineering, Gillings School of Global Public Health, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, United States

* Corresponding Author: Email – eric.villenave@u-bordeaux.fr; Phone – +33 5 4000 6350

To be submitted to Environmental Science and Technology Letters

ABSTRACT

Evaluation of aerosol radiative forcing still represents the highest uncertainty in current climate models. Determination of brown carbon (BrC) contribution to the radiative forcing is challenging because of its both primary and secondary sources. We studied here brown carbon formation from the photooxidation of two gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and evaluated light absorbing variation with aerosol seed nature, acidity and in different humidity conditions. Mass absorption coefficient (MAC) of secondary organic aerosol (SOA) issued from the photooxidation of naphthalene (NAP) and 2-methylnaphthalene (2-MN), two of the most abundant gaseous PAHs have been measured. PAH SOA light absorption appeared to be highly dependent on the experimental conditions and particularly with the seed aerosol acidity. In wet conditions, UV-Vis absorption clearly increased in the presence of acidified seed aerosol compared to non-acidified seed aerosol. A chemical characterization directly correlated with the individual UV-Vis absorption of oxidation products of NAP and 2-MN was performed. Light-absorbing compound detected were identified using a high resolution mass spectrometer coupled to a liquid chromatography and a diode array detector (UPLC/DAD/ESI/HR-Q-TOF-MS). For both NAP and 2-MN SOA, nitro-compounds were responsible of the highest absorption and contributed to 48 to 60 % of the total UV-Vis absorption. Amongst nitro-compounds, nitrophenols highly contributed to this absorption. Nitro-compounds also mainly contributed to the absorption in the visible range. For NAP SOA, oligomeric compounds were also identified as light-absorbing compounds, contributing as high as 30 % of the total UV-Vis absorption.

INTRODUCTION

Atmospheric aerosols impact Earth radiative budget directly by scattering and absorbing radiation or indirectly by acting as cloud condensation nuclei (Isaksen et al., 2009). Evaluation of aerosol impact on Earth radiative forcing still represents the largest uncertainty in climate models (IPCC, 2014). Optical properties of atmospheric aerosols are internally linked to their size distribution and chemical composition (Moosmüller et al., 2009 ; Isaksen et al., 2009 ; Moise et al., 2015). Black Carbon (BC), which is directly emitted into the atmosphere by combustion processes is well known to strongly absorb radiation, from ultraviolet (UV) to infrared (IR) wavelengths and its impact on Earth radiative budget is included in the current climate models (Ramanathan and Carmichael, 2008 ; Bond and Bergstrom, 2005 ; IPCC, 2014). Brown carbon (BrC) represents another class of carbonaceous aerosol fraction, absorbing radiation in the UV-Vis range with an enhanced absorption in the UV domain (Laskin et al., 2015 ; Andreae and Gelencsér, 2006 ; Moise et al., 2015). BrC thus contribute to the aerosol impact on Earth radiative budget. This contribution appears non negligible as it may reach 10 to 25 % of the radiative forcing of BC on a global scale (Feng et al., 2013). BrC can be directly emitted in the atmosphere by combustion processes (Ramanathan et al., 2007 ; Chakrabarty et al., 2010 ; Lack and Langridge, 2013) or formed secondarily through aqueous and multiphasic reactions (Shapiro et al., 2009 ; Sareen et al., 2010 ; Slikboer et al., 2015) as well as secondary organic aerosol (SOA) formation (Updyke et al., 2012 ; Liu et al., 2015 ; Laskin et al., 2014 ; Lee et al., 2014).

In urban areas, anthropogenic compounds represent a large source of SOA precursors and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) may contribute to a large extent to urban SOA formation (Chan et al., 2009 ; Tkacik et al., 2012). PAHs are emitted in the atmosphere mostly by incomplete combustion processes such as residential heating or vehicle exhaust (Shen et al., 2013 ; Ravindra et al., 2008). In the atmosphere, PAHs are present in both gas and particulate phases (Odabasi et al., 1999 ; Wei et al., 2015). High molecular weight PAHs, mostly present in the particulate phase are known to absorb radiation in the UV-Vis range due to their large aromatic structures. Their heterogeneous reactivity may lead to the formation of various products including nitro-compounds which are known to strongly absorb UV-Vis light (Lu et al., 2011). Gas phase oxidation of lighter PAHs (less than 4 aromatic rings) may also lead, through atmospheric photooxidation to the formation of oxidized products which are expected to absorb radiation in the UV-Vis range (Kautzman et al., 2010 ; Zhou and Wenger, 2013a and b ; Lee and Lane, 2010).

Only a few studies have described the formation of BrC from SOA initiated by PAH photooxidation and these studies only focused on naphthalene (NAP) (Updyke et al., 2012 ; Lambe et al., 2013 ; Lee et al., 2014). In these studies, bulk absorption properties of NAP SOA have been characterized and appeared to have a relatively large absorption coefficient (Lambe et al., 2013 ; Updyke et al., 2012). Lee et al. (2014) observed a decrease in NAP SOA absorption during photolysis ageing linked to a change in the molecular composition of the extracts. On the contrary, ageing of NAP SOA in the presence of $\text{NH}_{3(g)}$ enhanced light absorption of the extracts probably

by the formation of N-containing compounds (Updyke et al., 2012).

Here we described BrC formation from the photooxidation of NAP and 2-methylnaphthalene (2-MN) as they represent two of the most abundant gas-phase PAHs in different experimental conditions (Reisen et al., 2005 ; Masih et al., 2010 ; Xie et al., 2014). To evaluate the impact of experimental conditions on BrC composition, smog chamber experiments of NAP and 2-MN were performed in various relative humidity, using different seed aerosol composition and acidity. Total light absorption from filters extracts were analyzed using a spectrophotometer. Assignment of UV-Vis absorption to individual compounds present in the extracts was allowed using a high resolution mass spectrometry coupled to liquid chromatography and diode array detection (UPLC/DAD/ESI/HR-Q-TOF-MS).

EXPERIMENTAL SECTION

Outdoor Smog Chamber Experiments. 20 experiments were performed at the University of North Carolina (UNC) in an outdoor smog chamber (Pittsboro, NC). The facility used has already been described in detail in previous studies (Hu et al., 2007 ; Lee et al., 2004). The smog chamber used consist of a 274 m³ chamber divided into two distinct chambers by a Teflon film curtain. One side, referred to as “North” has an actual volume of 136 m³ and the other side, “South,” has a volume of 138 m³. These experiments were presented in a previous paper dedicated to organosulfates and sulfonates characterization and experimental procedure will be only briefly described here (Riva et al., 2015). Before each experiment, rural background air is used to vent both sides of the chamber for at least 12 h. For dry experiments, clean air from a clean generator was used during 48 – 72 h after the rural air venting. Aerosol number and size distribution inside both chambers were measured online by a scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI 3080) coupled to a condensation particle counter (CPC, TSI 3776). Background aerosol mass concentrations (based on an aerosol density of 1 g cm⁻³) were less than 5 µg m⁻³ in the wet experiments and less than 0.2 µg m⁻³ for dry experiments. Four types of seed aerosol were used by nebulization: non-acidified or acidified ammonium sulfate solutions [0.06 M (NH₄)₂SO_{4(aq)} or 0.06 M (NH₄)₂SO_{4(aq)} + 0.06 M H₂SO_{4(aq)}] and non-acidified or acidified magnesium sulfate solutions [0.06 M MgSO_{4(aq)} or 0.06 M MgSO_{4(aq)} + 0.06 M H₂SO_{4(aq)}]. Sulfate seed aerosol were introduced in both sides of the chamber until reaching the target seed aerosol mass concentration of 35 µg m⁻³ (assuming a SOA density of 1.4 g m⁻³ according to Chan et al. (2009)). After stabilization of the aerosol mass concentration, blank Teflon filters (47-mm diameter, 1.0- µm pore size, Tisch Environmental, EPA PM_{2.5} membrane) were collected for one hour at a sampling rate of ~ 25 L min⁻¹. NAP (Sigma-Aldrich, 99%) or 2-MN (Sigma-Aldrich, 99%) were introduced into each side of the chamber by passing a N₂ flow through a heated U-tube containing a known amount of the solid compounds. NAP and 2-MN concentrations (250 – 400 µg m⁻³) were measured online in each side of the chamber every 20 minutes using a gas chromatography/flame ionization detector (GC/FID, Model CP-3800, Varian), which was calibrated prior to each experiment using a standard mixture

of hydrocarbons (toluene, o-xylene; Airgas). After the PAH signal stabilized, nitric oxide (NO, 350 – 420 ppb) was injected into both sides of the chamber from a high-pressure cylinder (Airgas, 5000 ppm). Measurements of O₃ and NO_x were performed every minute using UV photometric (Model 49P, Thermo-Environmental) and chemiluminescent analyzers (Model 8101B, Bendix), respectively. Both instruments were calibrated as described previously by Kamens et al. (2011). Sulfur hexafluoride (SF₆) was introduced as an inert gas in both sides of the chamber and monitored using a gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD) to determine the dilution rate of the chamber. In addition, RH and temperature were recorded every minute. Once aerosol mass growth due to SOA formation arising from PAH photooxidation stabilized, filter sampling was initiated, 3 - 4 hours after NO injection. For each experiment, two filters from each side of the chamber were collected for 4 hours at a sampling rate of ~ 25 L min⁻¹ to characterize particle-phase reaction products. Detailed experimental conditions are summarized in Table 1.

Table 1: Summary of experimental conditions for NAP and 2-MN photooxidation in smog chamber experiments.

	Date	Expt n°	Chamber Side	Inorganic seed aerosol	Initial [PAH] (µg m ⁻³)	Initial [NO] (ppb)	T (K)	RH (%)	^a pH
NAP	09/16	1	North	Ammo.	255.1	388.1	302	78-99	NC – 3.26
			South	Ammo. Ac.	255.8	375.3	302	73-99	0.05 – 0.97
	10/02	2	North	Ammo.	397.8	390.2	301	62-102	NC – 3.64
			South	Ammo. Ac.	398.6	390.6	301	60-103	0.13 – 1.33
	10/06	3	North	Ammo.	398.5	396.3	296	44-88	NC – 2.25
			South	Ammo. Ac.	399.3	398.5	296	41-91	0.39 – 0.13
	09/20	4	North	Mg.	253.7	384.7	300	60-104	NC – 15.37
			South	Mg. Ac.	254.3	378.4	300	60-101	0.33 – 1.13
	10/03	5	North	Mg.	398.5	363.8	302	65-105	14.73 – 15.37
			South	Mg. Ac.	399.3	372.5	302	63-104	0.33 – 1.13
	10/09	6	North	Mg.	398.5	380	291	13-17	NC – NC
			South	Mg. Ac.	399.3	375.8	291	15-19	0.61 – 0.60
2-MN	10/20	7	North	Ammo.	399.3	350.7	288	41-73	NC – NC
			South	Ammo. Ac.	399.3	356.7	288	44-70	0.22 – -0.18
	10/30	8	North	Mg.	397.8	N.I.	N.I.	N.I.	NI
			South	Mg. Ac.	398.6	N.I.	N.I.	N.I.	NI
	11/03	9	North	Mg.	397.1	386.8	280	49-53	14.77 – NC
			South	Mg. Ac.	397.8	416.9	280	51-54	0.20 – 0.17
	10/31	10	North	Mg. Ac.	398.5	352.2	287	43-60	0.34 – 0.20
			South	Ammo. Ac.	399.3	355.2	287	41-57	0.27 – -0.04

^a pH was calculated using ISORROPIA II (Fountoukis and Nenes, 2007) ; Ammo: Ammonium sulfate seed aerosol ((NH₄)₂SO₄); Mg. : Magnesium sulfate seed aerosol (MgSO₄) ; Ac.: Acidified sulfate seed aerosol ; N.I.: No information ; NC: no pH calculation

UV-Visible Spectroscopy. Methodology and instrument used in the current study have already been published in previous works (Lin et al., 2014 ; Zhang et al., 2011). Briefly, filters collected from smog chamber experiments (blanks and SOA samples) were extracted by sonication during 45 min with 22 mL of high-purity methanol (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich). Filter extracts were blown down to dryness under a gentle N₂ stream at ambient temperature. Extracts were then reconstituted in 1 mL methanol and transferred to a 1 cm path length quartz cuvette (Lin et al., 2014 ; Zhang et al., 2011). UV-Vis absorption spectra were acquired using a Hitachi U-330 dual beam spectrophotometer scanning from 290 to 700 nm at 300 nm min⁻¹ using methanol as the reference solution.

UPLC/DAD/ESI/HR-Q-TOF-MS. After UV-Vis measurements, extracts were blown dry again at ambient temperature under a gentle N₂ stream and then reconstituted in 150 µL of a solvent mixture of high purity methanol/water (v/v/, 50/50). 5 µL of the extracts were injected, analyzed using an ultra-performance liquid chromatography (Waters ACQUITY UPLC HSS T3 column, 2.1 × 100 mm, 1.8 µm particle size). After separation, UV-Vis spectra of the compounds were recorded using a diode array detector scanning from 200 to 800 nm (5 nm steps) coupled to the UPLC (Lin et al., 2014 ; Zhang et al., 2013). Mobile phase was then directed through an electrospray ionization source (6520 Series, Agilent) coupled to a high resolution quadrupole time of flight mass spectrometer operated in the negative ion mode (Riva et al., 2015 ; Lin et al., 2014 ; Zhang et al., 2013).

RESULTS AND DISCUSSION

UV-Vis Bulk Absorption

UV-Vis bulk absorption of SOA extracts were evaluated using the wavelength dependent mass absorption coefficient ($MAC(\lambda)$, cm² g⁻¹), calculated using Eq. 1 from the log₁₀ absorbance at a given wavelength ($A_{10(\lambda)}$), the path length (b , cm) and the SOA mass solution concentration determined using the SMPS measurements (C_{mass} , g cm⁻³).

$$\text{Eq. 1} \quad MAC(\lambda) = \frac{A_{10(\lambda)} \times \ln(10)}{b \times C_{mass}}$$

Figure 1 represents MAC spectra for NAP and 2-MN photooxidation in different experimental conditions. The shape of the measured spectra was consistent with previous studies on the MAC of NAP SOA (Lambe et al., 2013 ; Updyke et al., 2012 ; Lee et al., 2014). Maximum absorption was at 290-300 nm probably due to the abundance of aromatic ring structure and then decreased describing an exponent trace from the UV to the visible range. While the shape of the spectra was consistent with previous studies, the MAC absolute value appeared higher in our study. Updyke et al. (2012) and Lee et al. (2014) calculated MAC values from 0 to 6000 cm² g⁻¹ while in our study MAC values can be 10 times higher. These discrepancies may be explained by the high uncertainty

in the SOA mass estimation and the lower values of SOA mass obtained from SMPS measurements (from 1 to 22 $\mu\text{g m}^{-3}$ depending on the experiment). The shape of the spectra was mostly the same for NAP and 2-MN (Figure 1). However for most 2-MN experiments, a bump of absorbance is observed in the visible range around 400 and 500 nm (Figure 1).

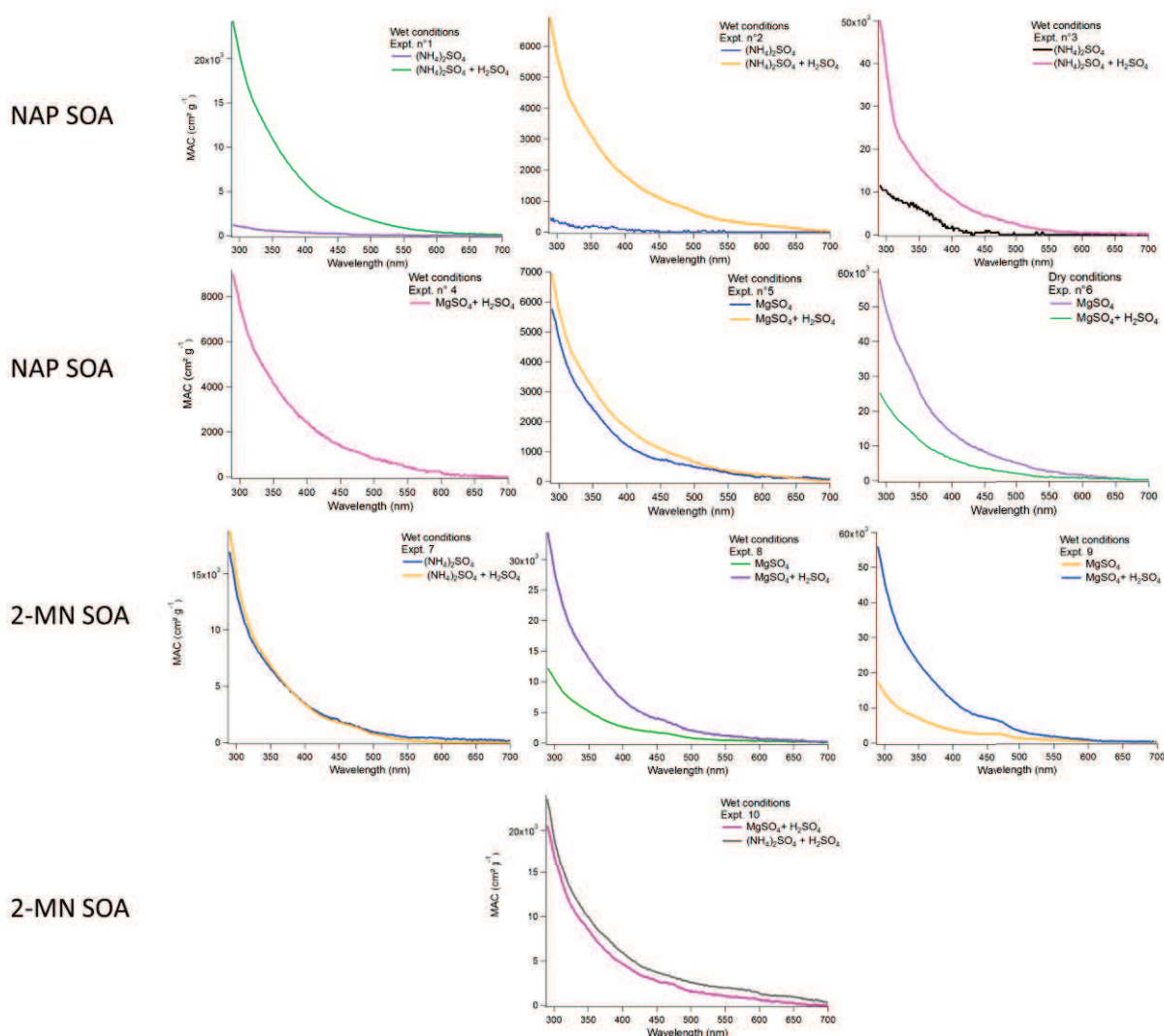


Figure 1: MAC spectra calculated using Eq. 1 for all extracts issued from SOA formation from naphthalene (NAP SOA) and 2-methylnaphthalene (2-MN SOA) photooxidation in the presence of non-acidified and acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol.

MAC values for NAP and 2-MN SOA exhibited a dependence to experimental conditions and particularly to the seed aerosol acidity (pH calculation in Table 1). In wet conditions (with RH varying from 41 to 105 %), for both NAP and 2-MN in the presence of ammonium sulfate seed aerosol (Figure 1, NAP: Expt. 1,2,3 ; 2-MN: Expt. 7) and magnesium sulfate seed aerosol (Figure 1, NAP: Expt. 4,5 ; 2-MN: Expt. 8,9) MAC values were higher for acidified seed aerosol compared

to non-acidified seed aerosol. A different trend was observed for NAP SOA in dry conditions with higher MAC values determined in the presence of non-acidified seed aerosol compared to acidified seed aerosol and could be due to a specific compound (see next section) (Figure 1, Expt. 6).

In 2-MN photooxidation experiment (Figure 1, Expt. 10), a comparison between acidified magnesium and ammonium sulfate seed aerosol showed that MAC values were of the same order of magnitude with slightly higher values for ammonium sulfate compared to magnesium sulfate. In this experiment pH calculation using ISORROPIA II (Fountoukis and Nenes, 2007) estimated a slightly higher pH value for ammonium sulfate seed aerosol (from 0.27 to -0.04) than for magnesium sulfate seed aerosol (from 0.34 to -0.20). Acidity of seed aerosol seemed to promote light absorbing product formation, independently of the cation associated with the sulfate.

Molecular level characterization

Correlative UV-Vis absorption and mass spectrometry measurements allow to assign molecular structures isolating UV-Vis light-absorbing species. To the best of our knowledge this approach was used in only a few studies (Desyaterik et al., 2013 ; Claeys et al., 2012 ; Lin et al., 2014 ; Zhang et al., 2013 ; Kitanovski et al., 2012 ; Nguyen et al., 2013 ; Lin et al., 2015). Chemical characterization of NAP SOA was reported in previous studies (Kautzman et al., 2010 ; Lee and Lane, 2009 ; Lee et al., 2014), but the combined analysis of UV-Vis absorption with mass spectrometry using UPLC/DAD/ESI/HR-Q-TOF-MS for NAP and 2-MN SOA is presented for the first time. Figure 2 presents UV-Vis absorption in function of the UPLC retention time of the compounds and the wavelength of their absorption respectively for the NAP and the 2-MN photooxidation experiments extracts. Absorption is represented between 290 and 500 nm because of the low absorption of the extracts for higher wavelengths. Tables 2 and 3 represent the individual absorption spectra of identified light-absorbing compounds and their proposed chemical structure in the NAP SOA and 2-MN SOA samples, respectively. According to the Beer-Lambert law, intensity of absorption of a compound will be linked to both its molecular attenuation coefficient and its abundance in the sample.

For NAP SOA, the main compounds responsible for the UV-Vis absorption were nitro-compounds ($C_9H_9NO_6$, $C_9H_7NO_4$, $C_{10}H_7NO_3$), oligomeric compounds ($C_{20}H_{12}O_6$, $C_{18}H_{12}O_4$) and two unknown compounds at the retention time of 9.37 min and 10.15 min (Figure 2). All these compounds described a high absorption in 290-300 nm range and in addition the nitro-naphthol $C_{10}H_7NO_3$ had an absorption in the visible range around 400-450 nm. For 2-MN SOA the identified compounds participating the most to the absorption in the UV-Vis range, were nitro-compounds ($C_{11}H_9NO_5$, $C_{13}H_{15}NO_6$, $C_{11}H_9NO_3$, $C_{12}H_{11}NO_4$) (Figure 2). For 2-MN, MAC spectra have highlighted the presence of a bump responsible of the absorption around 400 nm which may be explained by the presence of the nitrophenol ($C_{11}H_9NO_3$) associated with 2-MN displaying an important absorption in the visible range (Figure 2).

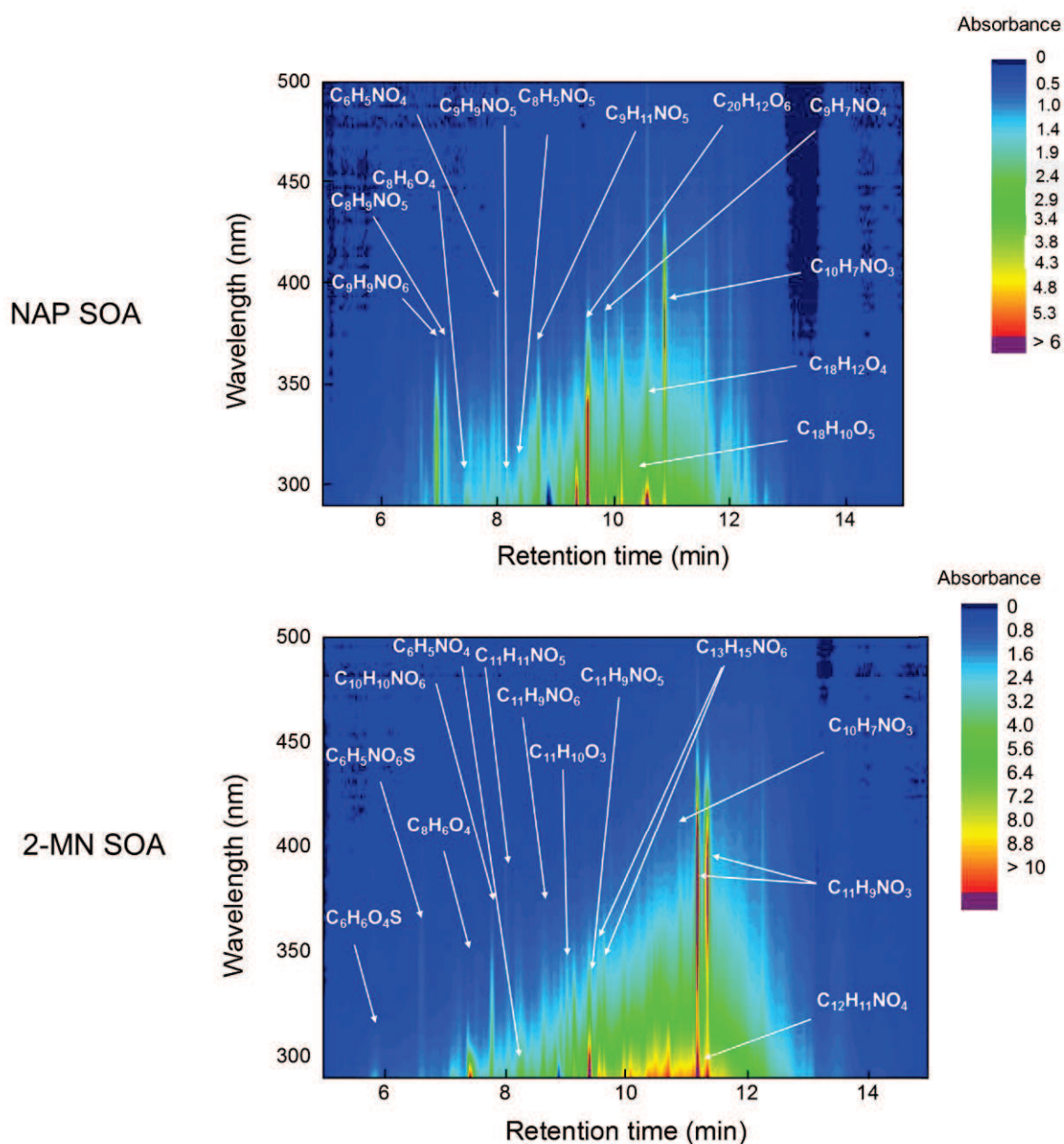


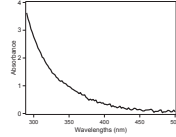
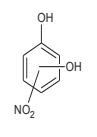
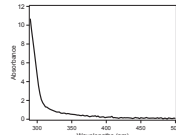
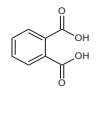
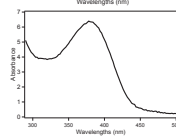
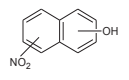
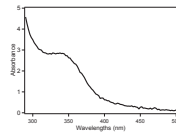
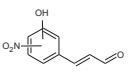
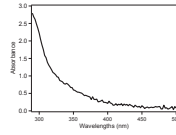
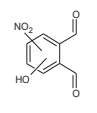
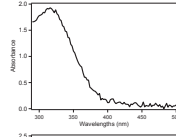
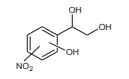
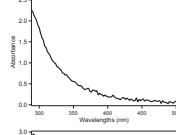
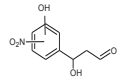
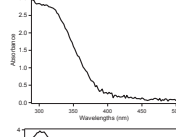
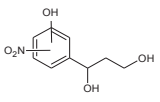
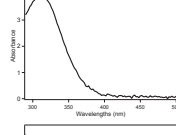
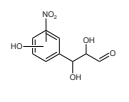
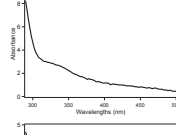
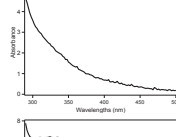
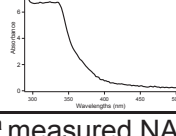
Figure 2: Photodiode array UV-Vis absorption of NAP SOA (Expt. 6, non-acidified seed aerosol) and 2-MN SOA (Expt. 9, acidified seed aerosol) extracts and identified compounds by ESI/HR-Q-TOF-MS.

For both PAH SOA, the UV-Vis absorption of the extracts appeared to be highly related to nitro-compounds and particularly those containing a nitrophenol group such as nitrocatechol ($C_6H_5NO_4$, MW=155) formed from both NAP and 2-MN photooxidation (Figure 2, Table 2 and 3). Nitro-aromatic compounds have been shown to participate to the browning of laboratory generated aerosols (Lu et al., 2011; Nakayama et al., 2013 ; Zhao et al., 2015 ; Lin et al., 2015) and atmospheric aerosols (Jacobson, 1999 ; Claeys et al., 2012 ; Zhang et al., 2013 ; Zhang et al., 2011; Desyaterik et al., 2013). Nitrophenols are known to be directly emitted into the atmosphere

specifically by biomass burning (Iinuma et al., 2010 ; Claeys et al., 2012 ; Mohr et al., 2013; Kahnt et al., 2013) while their concentration in cloud water could not be only explained by biomass burning emission and their formation through secondary reactions have been described (Harrison et al., 2005). Kautzman et al. (2010) have shown the formation of nitrophenol from NAP SOA which is consistent with our findings. Lee et al. (2014) also found that nitro-compounds oxidation products of NAP SOA may participate to UV-Vis absorption and some of the identified compounds have also been identified in this study (Tables 2 and 3). Moreover, nitrophenols appeared to participate to 40-60 % of the total BrC of toluene-SOA generated in the presence of NO_x (Lin et al., 2015). In the current study, nitro-compounds contributed from 48 to 60 % of the total absorption depending on the sample, with a contribution of nitrophenols from 85 % to 100 % of the total UV-Vis absorption identified by nitro-compounds. If only considering the visible range, the contribution of all identified nitro-compounds increased from 50 to 72 % of the absorption.

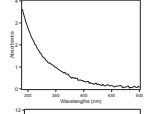
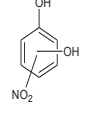
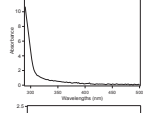
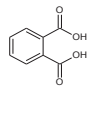
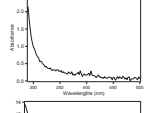
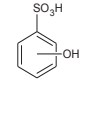
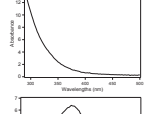
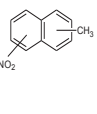
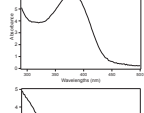
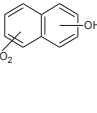
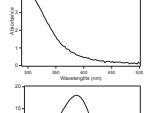
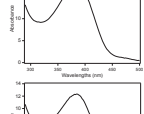
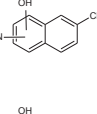
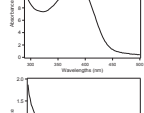
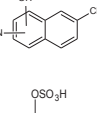
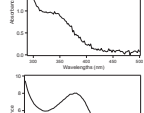
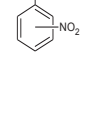
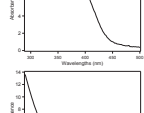
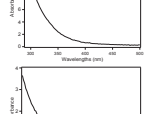
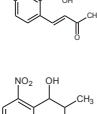
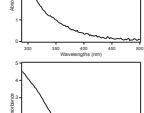
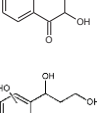
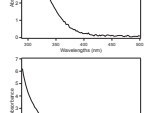
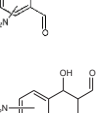
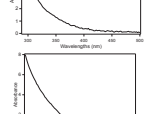
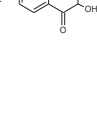
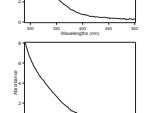
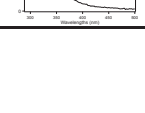
High molecular weight compounds also appeared to highly contribute to the NAP SOA absorption in the UV-Vis range and contributed to 30 % of the total absorption in this range (Figure 2). Due to the complexity of their structure, no tentative identification was performed but the presence of carbonyl, acid and alcohol groups were reported by the fragmentation pattern. Radiative properties of non N-containing oligomeric compounds issued from SOA formation (Lin et al., 2014) or aqueous processes have scarcely been related in previous studies (Nozière et al., 2007; Nozière and Estève, 2005).

Table 2: Identified compounds responsible for the UV-Vis absorption for NAP SOA.

Individual UV-Vis spectra	Molecular weight	[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time (min)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Proposed structure
	155 ^{b,c}	154	8.2	154.0148	C ₆ H ₄ NO ₄	1.00	
	166 ^a	165	7.5	165.0187	C ₈ H ₅ O ₄	3.97	
	189 ^{a,c}	188	11.0	188.0351	C ₁₀ H ₆ NO ₃	1.02	
	193 ^a	192	9.8	192.0292	C ₉ H ₆ NO ₄	5.19	
	195	194	8.5	194.0099	C ₈ H ₅ NO ₄	1.86	
	199 ^b	198	7.3	198.0411	C ₈ H ₈ NO ₅	1.36	
	211	210	8.2	210.0409	C ₉ H ₈ NO ₅	0.63	
	213	212	8.9	212.0568	C ₉ H ₁₀ NO ₅	1.43	
	227	226	6.9	226.0358	C ₉ H ₈ NO ₆	0.57	
	292	291	10.7	291.0664	C ₁₈ H ₁₁ O ₄	0.28	
	306 ^a	305	10.6	305.0451	C ₁₈ H ₉ O ₅	1.37	
	348 ^a	347	9.7	347.0567	C ₂₀ H ₁₁ O ₆	1.85	

^a measured NAP SOA oxidation products by Lee et al., 2014^b m/z identified light absorbing compounds by Desyaterik et al., 2013 in cloud water^c identified in atmospheric aerosol by Zhang et al., 2013

Table 3: Identified compounds responsible for the UV-Vis absorption for 2-MN SOA.

Individual UV-Vis spectra	Molecular weight	[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time (min)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Proposed structure
	155 ^{b,c}	154	8.2	154.0148	C ₆ H ₄ NO ₄	1.00	
	166 ^a	165	7.5	165.0187	C ₈ H ₅ O ₄	3.97	
	174	173	5.8	172.9905	C ₆ H ₅ O ₄ S	3.20	
	187	186	9.4	186.0551	C ₁₁ H ₉ NO ₂	5.95	
	189 ^{a,c}	188	11.0	188.0351	C ₁₀ H ₆ NO ₃	1.02	
	190	189	9.0	189.0548	C ₁₁ H ₁₀ O ₃	4.99	
	203	202	11.3	202.0506	C ₁₁ H ₈ NO ₃	1.8	
	203	202	11.4	202.0508	C ₁₁ H ₈ NO ₃	0.77	
	218	217	6.6	217.9768	C ₆ H ₄ NO ₆ S	-1.38	
	233	232	11.3	232.0615	C ₁₂ H ₁₁ NO ₄	0.49	
	235	234	9.5	234.041	C ₁₁ H ₉ NO ₅	0.86	
	237	236	8.1	236.0561	C ₁₁ H ₁₁ NO ₅	1.46	
	241	240	7.6	240.0519	C ₁₀ H ₁₁ NO ₆	2.33	
	251	250	8.7	250.0351	C ₁₁ H ₉ NO ₆	2.26	
	281	280	9.5	280.0835	C ₁₃ H ₁₅ NO ₆	1.48	
	281	280	9.7	280.0831	C ₁₃ H ₁₅ NO ₆	-2.91	

^a measured NAP SOA oxidation products by Lee et al., 2014

^b m/z identified light absorbing compounds by Desyaterik et al., 2013 in cloud water

^c identified in atmospheric aerosol by Zhang et al., 2013

Sulfur-containing compounds ($C_6H_6O_4S$, $C_6H_5NO_6S$) were found to slightly contribute (1 to 2 %) to the UV-Vis absorption for 2-MN SOA only. Sulfate chemical groups are not chromophores but when attached to an aromatic ring or nitro-aromatic ring this functional group may participate to the conjugated system and hence increase UV-Vis absorption of the molecule. This same behavior has been described for organosulfates formed from biogenic compounds oxidation (Nguyen et al., 2012 ; Song et al., 2013). Sulfonate will not participate due to its structure to the conjugated system.

While some experiments have been performed in the presence of ammonium sulfate, formation of imine compounds from NAP SOA and 2-MN SOA have not been reported here although their formation have been reported in previous studies from other organic compounds (Shapiro et al., 2009 ; Bones et al., 2010 ; Nozière and Esteve, 2007 ; De Haan et al., 2009 ; Yu et al., 2011; Zarzana et al., 2012 ; Kampf et al., 2012 ; Laskin et al., 2014 ; Flores et al., 2014 ; Updyke et al., 2012).

In the presence of ammonium or magnesium sulfate seed aerosol in wet conditions, abundance of all light-absorbing compounds is enhanced in acidified conditions and this may explain increasing of the MAC values due to the enhanced formation of these compounds in acidic conditions. Increased formation of these compounds in the presence of acidified seed aerosol will be further detailed in future studies on NAP and 2-MN SOA formation study and mechanism description. For NAP SOA, in the presence of dry magnesium sulfate seed aerosol, abundance of mainly all identified light-absorbing compounds was slightly enhanced in the presence of acidified seed aerosol while MAC values appeared to be higher in the presence of non-acidified seed aerosol. This higher MAC value may be explained by the presence of an unknown compound ($RT=9.37$), contributing up to 12 % to the total absorption. The molecular structure of this compound could not be identified in this study.

CONCLUSION

Aerosol UV-Vis absorption from secondary organic aerosol formation from naphthalene and 2-methylnaphthalene have been described. Bulk UV-Vis absorption was highly dependent on acidity content of seed aerosol used. A simultaneous chemical characterization and UV-Vis measurement allowed us to identified light-absorbing compounds involved in the SOA bulk absorption. Nitro-compounds highly contributed to the UV-Vis absorption of the extracts. Amongst these nitro-compounds, nitrophenols were the main light-absorbing compounds identified contributed from 85 to 100 % of the nitro-compounds absorption. For NAP SOA, oligomeric compounds also

participated to this absorption. UV-Vis absorption of these compounds was directly linked with their abundance in the samples. In wet conditions, these compounds were mainly abundant on acidified seed aerosol inducing a higher UV-Vis absorption of SOA. Formation of these light-absorbing compounds appeared to be highly related to aerosol acidity and further studies will be needed to elucidate this dependence. In the atmosphere, PAH SOA will be photolysed leading to a photolysis of nitro-compounds and also participating to further reactions by ageing and maybe leading to the formation of other light-absorbing compounds (Lee et al., 2014 ; Updyke et al., 2012).

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Camille and Henry Dreyfus Postdoctoral Fellowship Program in Environmental Chemistry for their financial support. This study has been also carried out with financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the future Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABEX-45). This study was supported in part by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Climate Program Office's AC4 program, award # NA13OAR4310064.

REFERENCES

- Andreae M.O. and Gelencsér A., Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, vol. 6, p. 3131-3148.
- Bond T.C. and Bergstrom R.W., Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review, *Aerosol Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 1-41.
- Bones D.L., Henricksen D.K., Mang S.A., Gonsior M., Bateman A.P., Nguyen T.B., Cooper W.J. and Nizkorodov S.A., Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene-O₃ secondary organic aerosol due to NH₄⁺-mediated chemical aging over long times scales, *Journal of Geophysical Research*, 2010, vol. 11, D05203.
- Chakrabarty R.K., Moosmüller H., Chen L.-W.A., Lewis K., Arnott W.P., Mazzoleni C., Dubey M.K., Wold C.E., Hao W.H. and Kreidenweis S.M., Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 6363-6370.
- Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crounse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 3049-3060.
- Claeys M., Vermeylen R., Yasmeen F., Gómez-González Y., Chi X., Maenhaut W., Mészáros T. and Salma I., Chemical characterization of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionization mass spectrometry, *Environmental Chemistry*, 2012, vol. 9, p. 273-284.
- De Haan D.O., Corrigan A.L., Smith K.W., Stroik D.R., Turley J.J., Lee F.E., Tolbert M.A., Jimenez J.L., Cordova K.E. and Ferrell G.R., Secondary organic aerosols-forming reactions of glyoxal with amino acids, *Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 43, p. 2818-2824.
- Desyaterik Y., Sun Y., Shen X., Lee T., Wang X., Wang T. and Collett Jr J.L., Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, vol. 118, p. 7389-7399.

Feng Y., Ramanathan V. and Kotamarthi V.R., Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 8607-8621.

Flores J.M., Zhao D.F., Segev L., Schlag P., Kiendler-Scharr A., Fuchs H., Watne Å.K., Bluvshstein N., Mentel T.F., Hallquist M. and Rudich Y., Evolution of the complex refractive index in the UV spectral region in ageing secondary organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 5793-5806.

Fountoukis C. and Nenes A., ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, vol. 7, p. 4639-4759.

Harrison M.A.J., Barra S., Borghesi D., Vione D., Arsene C. and Olariu R.I., Nitrated phenols in the atmosphere: a review, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 231-248.

Hu D., Tolocka M., Li Q. and Kamens R.M., A kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in the presence of NO_x and natural sunlight, *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, p. 6478-6496.

Inuma Y., Böge O., Gräfe R. and Herrmann H., Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 8453-8459.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)], IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

Isaksen I.S.A., Granier C., Myhre G., Berntsen T.K., Dalsøren S.B., Gauss M., Klimont Z., Benestad R., Bousquet P., Collins W., Cox T., Eyring V., Fowler D., Fuzzi S., Jöckel P., Laj P., Lohmann U., Maione M., Monks P., Preved A.S.H., Raes F., Richter A., Rognerud B., Schulz M., Shindell D., Stevenson D.S., Storelvmo T., Wang W.-C., van Weele M., Wild M. and Wuebbles D., Atmospheric composition change: climate chemistry interactions, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 5138-5192.

Jacobson M.Z., Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption, *Journal of Geophysical Research*, 1999, vol. 104, p. 3527-3542.

Kahnt A., Behrouzi S., Vermeylen R., Shalamzari M.S., Vercauteren J., Roekens E., Claeys M. and Maenhaut W., One-year study of nitro-organic compounds and their relation to wood burning in PM₁₀ aerosols from a rural site in Belgium, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 81, p. 561-568.

Kamens R.M., Zhang H., Chen E.H., Zhou Y., Parikh H.M., Wilson R.L., Galloway K.E. and Rosen E.P., Secondary organic aerosol formation from toluene in an atmospheric hydrocarbon mixture: Water and particle seed effects, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 2324-2334.

Kampf C.J., Jakob R. and Hoffman T., Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system – implication for light –absorbing material in atmospheric aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 6323-6333.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska, N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, p. 913-934.

Kitanovski Z., Grgic' I., Vermeylen R., Claeys M. and Maenhaut W., Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter, *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1268, pp. 35-43.

Lack D.A. and Langridge J.M., On the attribution of black and brown carbon light absorption using the Ångström exponent, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 10535-10543.

Lambe A.T., Cappa C.D., Massoli P., Onasch T.B., Forestieri S.D., Martin A.T., Cummings M.J., Croasdale D.R., Brune W.H., Worsnop D.R. and Davidovits P., Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 6349-6357.

Laskin J., Laskin A., Nizkorodov S.A., Roach P., Eckert P., Gilles M.K., Wang B., Lee H.J. and Hu Q., Molecular selectivity of brown carbon chromophores, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 12047-12055.

Laskin A., Laskin J. and Nizkorodov S.A., Chemistry of atmospheric brown carbon, *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, p. 4335-4382.

Lee J. and Lane D.A., Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 4886-4893.

Lee J. and Lane D.A., Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2469-2477.

Lee S., Jang M. and Kamens R.M., SOA formation from the photooxidation of α -pinene in the presence of freshly emitted diesel soot exhaust, *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, p. 2595-2605.

Lee H.J., Aiona P.K., Laskin A., Laskin J. and Nizkorodov S.A., Effect of solar radiation on the optical properties and molecular composition of laboratory proxies of atmospheric brown carbon, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 10217-10226.

Lin Y-H., Budisulistiorini S.H., Chu K., Siejack R.A., Zhang H., Riva M., Zhang E., Gold A., Kautzman K.E. and Surratt J.D., Light-Absorbing Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol from Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol.48, p.12012-12021.

Lin P., Liu J., Shilling J.E., Kathmann S.M., Laskin J. and Laskin A., Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2015, vol. 17, p. 23312-23325.

Liu P.F., Abdelmalki N., Hung H.-M., Wang Y., Brune W.H. and Martin S.T., Ultraviolet and visible complex refractive indices of secondary organic material produced by photooxidation of the aromatic compounds toluene and m-xylene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, p. 1435-1446.

Lu J.W., Flores J.M., Lavi A., Abo-Riziq A. and Rudich Y., Changes in the optical properties of benzo[a]pyrene-coated aerosol upon heterogeneous reactions with NO₂ and NO₃, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, p. 6484-6492.

Mashi J., Mashi A., Kulshrestha A., Singhvi R. and Tanej A., Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 177, n°1-3, p. 190-198.

Mohr C., Lopez-Hilfiker F.-D., Zotter P., Prévôt A.S.H., Xu L., Ng N.L., Herndon S.C., Williams L.R., Franklin J.P., Zahniser M.S., Worsnop D.R., Knighton W.B., Aiken A.C., Gorkowski K.J., Dubey M.K., Allan J.D. and Thornton J.A., Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorbing in delting, United Kingdom during winter time, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 6316-6324.

Moise T., Flores J.M. and Rudich Y., Optical properties of secondary organic aerosols and their changes by chemical processes, *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, p. 4400-4439.

Moosmüller H., Chakrabarty R.K. and Arnott W.P., Aerosol light absorption and its measurements: A review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, vol. 110, p. 844-878.

Nakayama T., Sato K., Matsumi Y., Imamura T., Yamazaki A. and Uchiyama A., Wavelength and NO_x dependent complex refractive index of SOAs generated from the photooxidation of toluene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 531-545.

Nguyen T.B., Lee P.B., Updyke K.M., Bones D.L., Laskin J., Laskin A. and Nizkorodov S.A., Formation of nitrogen- and sulfur-containing light absorbing compounds accelerated by evaporation of water secondary organic aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 2012, vol. 117, D01207.

Nguyen T.B., Laskin A., Laskin J. and Nizkorodov S.A., Brown carbon formation from ketoaldehydes of biogenic monoterpenes, *Faraday Discussions*, 2013, vol. 165, p. 473-494.

Nozière B. and Esteve W., Organic reactions increasing the absorption index of atmospheric sulfuric acid aerosols, *Geophysical Research Letters*, 2005, vol. 32, L03812.

Nozière B. and Esteve W., Light-absorbing aldol condensation products in acidic aerosols: spectra, kinetics, and contribution to the absorption index, *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, p. 1150-1163.

Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. and Holsen T.M., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *The Science of the Total Environment*, 1999, vol. 227, p. 57-67.

Ramanathan V., Li F., Ramana M.V., Praveen P.S., Kim D., Corrigan C.E., Nguyen H., Stone E.A., Schauer J.J., Carmichael G.R., Adhikary B. and Yoon S.C., Atmospherics brown clouds: hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 2007, vol. 112, D22S21.

Ramanathan V. and Carmichael G., Global and regional climate changes due to black carbon, *Nature Geoscience*, 2008, vol.1, p. 221-227.

Ravindra K., Sokhi R. and Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 2895-2921.

Reisen F. and Arey J., Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 64-73.

Riva M., Tomaz S., Cui T., Lin Y.-H., Perraudin E., Gold A., Stone E.A., Villenave E. and Surratt J.D., Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates : Gas phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 6654-6664.

Sareen N., Schwier A.N., Shapiro E.L., Mitroo D. and McNeill V.F., Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous mimics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 997-1016.

Shapiro E.L., Szprengiel J., Sareen N., Jen C.N., Giordano M.R. and McNeill V.F., Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 2289-2300.

Shen H., Huang Y., Wang R., Zhu D., Li W., Shen G., Wang B., Zhang Y., Chen Y., Lu Y., Chen H., Li T., Sun K., Li B., Liu W., Liu J. and Tao S., Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 6415-6424.

Slikboer S., Grandy L., Blair S.L., Nizkorodov S.A., Smith R.W. and Al-Abadleh H.A., Formation of light absorbing soluble secondary organics and insoluble polymeric particles from the dark reaction of catechol and guaiacol with Fe(III), *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 7793-7801.

Song C., Gyawali M., Zaveri R.A., Shilling J.E. and Arnott W.P., Light absorption by secondary organic aerosol from α -pinene: effects of oxidants, seed aerosol acidity, and relative humidity, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 118, p. 11741-11749.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M. and Robinson A.L., Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8773-8781.

Updyke K.M., Nguyen T.B. and Nizkorodov S.A., Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 63, p. 22-31.

Wei C., Han Y., Bandowe B.A.M., Cao J., Huang R.-J., Ni H., Tian J. and Wilcke W., Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China, *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 505, p. 814-822.

Xie M., Hannigan M.P. and Barsanti K.C., Gas/particle partitioning of n-alkanes, PAHs and oxygenated PAHs in urban Denver, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 95, p. 355-362.

Yu G., Bayer A.R., Galloway M.M., Korshavn K.J., Fry C.G. and Keutsch F.N., Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 6336-6342.

Zarzana K.J., De Haan D.O., Freedman M.A., Hasenkoph C.A. and Tolbert M.A., Optical properties of the products of α -dicarbonyl and amine reactions in simulated cloud droplets, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 4845-4851.

Zhang X., Lin Y.-H., Surratt J.D., Zotter P., Prévôt A.S.H. and Weber R.J., Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta : a contrast in secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 2011, vol. 38, L21810.

Zhang X., Lin Y.-H., Surratt J.D. and Weber R.J., Sources, composition and absorption Angström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 3685-3693.

Zhao R., Lee A.K.Y., Huang L., Li X., Yang F. and Abbatt J.P.D., Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, p. 6087-6100.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013a, vol. 72, p. 97-104.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013b, vol. 75, p. 103-112.

Article n° 5

Photooxidation of naphthalene: product identification and acidity, humidity and seed aerosols effects on chemical mechanisms

Photooxidation of naphthalene: product identification and acidity, humidity and seed aerosols effects on chemical mechanisms

Sophie Tomaz^{‡,§}, Matthieu Riva[†], Tianqu Cui[†], Karyn Le Menach^{‡,§}, Avram Gold[†], Alexandre Albinet[‡], Hélène Budzinski^{‡,§}, Emilie Perraudin^{‡,§}, Jason D. Surratt[†] and Eric Villenave^{‡,§,}*

[‡]University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[§]CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[†]Department of Environmental Sciences and Engineering, Gillings School of Global Public Health, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, United States

[‡] *Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France*

* Corresponding Author: Email – eric.villenave@u-bordeaux.fr; Phone – +33 5 40 00 63 50

To be submitted to Journal of Physical Chemistry A

ABSTRACT

In the current study, the photooxidation of naphthalene in different experimental conditions has been investigated. Naphthalene which represents the most abundant gas phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was photooxidized in the presence of NO_x, in varying conditions of seed aerosol nature (ammonium or magnesium sulfate), aerosol acidity and relative humidity in an outdoor simulation chamber. Impacts of the nature of the seed aerosol, acidity and humidity on the aerosol chemical content were explored using gaseous and particulate phase characterization (using TOF-CIMS, UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS and GC/CI/Q-TOF-MS). Molecular chemical characterization lead to the identification of 33 gas phase products and a wide panel of compounds in the particulate phase. A large number of nitro-compounds were identified but also oligomeric structures were detected. In wet conditions, seed aerosol acidity had a strong impact on the SOA chemical content, identified by a decrease of the abundance of gas phase compounds and an increase of the abundance of particulate compounds, in the presence of both acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol. In dry conditions, secondary organic matter (SOM) formation was influenced by acidity but this acidity effect was compound dependent and also influenced by the physical state of the aerosol. A direct comparison between acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol indicated in wet conditions, that acidity has a key role in the enhancement of the particulate phase compound abundance. Identification of products arising from acid catalyzed

reactions as ring opening reactions of epoxides, and hydration were observed and may partly explain the enhancement of SOM in the presence of acidity.

1. Introduction

PAHs are ubiquitous in the environment and toxically relevant compounds, which may impact human health due to their carcinogenic, mutagenic and toxic properties (IARC, 2010 ; Kim et al., 2013). PAHs are mostly emitted into the atmosphere by anthropogenic incomplete combustion processes, such as vehicle exhaust and residential heating (Ravindra et al., 2008 ; Shen et al., 2013). In the atmosphere, PAHs are present in both gas and particulate phases and in ambient conditions, those with less than 4 aromatic rings are mostly present in the gas phase (Odabasi et al., 1999 ; Wei et al., 2015). These compounds may be oxidized in the gas phase by atmospheric oxidants such as, OH radical and ozone during daytime and during nighttime by NO₃ radical (Atkinson et al., 2007 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Chlorine initiated oxidation may also contribute to PAH oxidation in specific areas (Wang et al., 2005b ; Riva et al., 2015). OH radical oxidation of gaseous PAHs is considered as one of the major sink of PAHs in the atmosphere (Keyte et al., 2013).

Secondary organic aerosol (SOA) formation from PAHs has already been observed in previous studies for the oxidation of naphthalene (Chan et al., 2009 ; Kautzman et al., 2010 ; Shakya and Griffin, 2010 ; Lee and Lane, 2009) methyl- and dimethyl-naphthalene (Chan et al., 2009 ; Kleindienst et al., 2012 ; Shakya and Griffin, 2010), acenaphthylene (Zhou and Wenger, 2013b ; Shakya and Griffin, 2010), acenaphthene (Zhou and Wenger, 2013a ; Shakya and Griffin, 2010 ; Sauret-Szczepanski and Lane, 2004), phenanthrene (Lee and Lane, 2010) and anthracene (Zhang et al., 2013). SOA formation from PAHs (PAH SOA) in urban areas could contribute significantly to the total SOA burden (Chan et al., 2009 ; Tkacik et al., 2012). Gas-phase oxidation of naphthalene has been widely studied as this compound is the most abundant PAH present in the atmosphere (Reisen and Arey, 2005). Kautzman et al. (2010) have performed a complete chemical characterization of the gas and particulate phases issued from the oxidation of naphthalene, using high resolution mass spectrometry techniques. In their study, impacts of NO_x on SOA yield formation and oxidation mechanisms have also been studied. They have shown that the abundance of some compounds can differ in high NO_x level conditions due to the RO₂+NO pathway, leading to an enhanced ring-opening product formation (Kautzman et al., 2010). Besides the formation of oxy- and nitro-compounds, the formation of 4-hydroxybenzene sulfonic acid has been demonstrated during their study. In a more recent work, on SOA formation from the photooxidation of naphthalene and 2-methylnaphthalene, the formation of sulfur-containing products was confirmed and the structures of several sulfonates and organosulfates were elucidated (Riva et al., 2015). In this work the formation of organosulfates and sulfonates appeared to be dependent on the seed aerosol chemical composition and acidity as well as on the humidity

conditions. These parameters are known to influence mechanisms and hence aerosol content (Nguyen et al., 2011 ; Zhang et al., 2012 ; Zhang et al., 2011).

Here we described the influence of acidity, humidity and seed aerosol content on SOA composition from PAHs oxidation. Naphthalene has been studied as it is the most abundant PAHs present in the atmospheric gas phase and have been the most studied concerning its SOA formation. Smog chamber experiments have been performed in varying conditions. The gas phase chemical content was analyzed on-line by a time-of-flight chemical ionization mass spectrometer (TOF-CIMS) and the particulate phase have been collected on filters and were analyzed with two high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry: ultra-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS) and gas chromatography coupled to electronic ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC/El/Q-TOF-MS). We described a detailed gas and particulate phases chemical characterization and assess the effect of acidity and aerosol nature (ammonium and magnesium sulfate seed) in varying humidity conditions on its chemical content. Impact of acidity on the chemical content may be partly explained by the identification of acid-catalyzed reactions and some of the acidic-dependent chemical mechanisms pathway were proposed.

2. Experimental section

2.1. Outdoor smog chamber experiments

Twenty two experiments were performed in an outdoor smog chamber (University of North Carolina (UNC), Pittsboro, NC). This facility has already been described in previous works and will only be presently briefly here (Kamens et al., 2011 ; Lee et al., 2004). The 274 m³ chamber is divided into two distinct chambers by a Teflon film curtain. One side of the chamber, referred to as “North” has an actual volume of 136 m³ and the other side, “South,” has an actual volume of 138 m³. The experimental conditions used are reported in Table 1 (Riva et al., 2015). Before each experiment, the chambers were vented with rural background air for at least 12 h. For the experiments conducted at low RH (dry conditions), an additional venting is performed using clean air from a clean air generator for 48 - 72 h. A scanning mobility particle sizer (SMPS, TSI 3080) coupled to a condensation particle counter (CPC, TSI 3776) were used to measure aerosol size distributions. Prior to each experiment, background aerosol mass concentrations (based on an aerosol density of 1 g cm⁻³) were less than 5 µg m⁻³ in the wet experiments and less than 0.2 µg m⁻³ for dry experiments. Injection of seed aerosol (non-acidified or acidified ammonium or magnesium sulfate seed aerosol) was accomplished by atomizing the appropriate solution [0.06 M (NH₄)₂SO_{4(aq)} for ammonium sulfate, 0.06 (NH₄)₂SO_{4(aq)} + 0.06 M H₂SO_{4(aq)} for acidified ammonium sulfate, 0.06 M MgSO_{4(aq)} for magnesium sulfate, 0.06 M MgSO_{4(aq)} + 0.06 M H₂SO_{4(aq)} for acidified magnesium sulfate] and reach a target seed aerosol concentration of 35 µg m⁻³ (assuming an SOA density of 1.4 g m⁻³). Once the seed aerosol mass concentration had stabilized

to the required value, aerosol was collected on blank Teflon filters (47-mm diameter, 1.0- μm pore size, Tisch Environmental, EPA PM_{2.5} membrane) for one hour at a sampling rate of $\sim 25 \text{ L min}^{-1}$. A known amount of naphthalene (Sigma-Aldrich, 99%) placed in a U-shaped tube was introduced into each chamber by passing a $\text{N}_2(\text{g})$ flow through a heated manifold. After the stabilization of the naphthalene concentration monitored by GC/FID, nitric oxide (NO) was injected into both sides of the chamber from a high-pressure cylinder (Airgas, 5000 ppm). Sulfur hexafluoride (SF_6) was introduced as an inert gas in both chambers and monitored using a gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD) to determine the dilution rate of the chamber. Along the whole experiments, measurements of O_3 and NO_x were performed using UV photometric (Model 49P, Thermo-Environmental) and chemiluminescent analyzers (Model 8101B, Bendix), respectively. Both instruments were calibrated as described previously by Kamens et al. (2011). Relative humidity (RH), temperature, as well as O_3 and NO_x concentrations were recorded every minute. Once aerosol growth due to SOA formation arising from naphthalene photooxidation stabilized, typically 3 - 4 hours after NO injection, filter sampling was initiated. For each experiment, two filters from each side of the chamber were collected for 4 hours at a sampling rate of $\sim 25 \text{ L min}^{-1}$ to characterize particle-phase reaction products. Experiments carried out on the same day in the north and south parts of the chamber can easily be compared since meteorological conditions (irradiation, temperature) were rigorously similar. Since meteorological conditions differ from one day to another, the comparison of experiments performed on different days will have some limitation.

Table 1: Experimental conditions during naphthalene photooxidation experiments.

N° Expt	Date	Chamber Side	Inorganic seed aerosol	Initial naphthalene ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Initial [NO] (ppb)	T (K)	RH (%)
1	09/16	North	Ammo.	255.1	388.1	302	78-99
		South	Ammo. Ac.	255.8	375.3	302	73-99
2	10/02	North	Ammo.	397.8	390.2	301	62-102
		South	Ammo. Ac.	398.6	390.6	301	60-103
3	10/06	North	Ammo.	398.5	396.3	296	44-88
		South	Ammo. Ac.	399.3	398.5	296	41-91
4	08/26	North	Mg.	258.1	388.1	302	53-72
		South	Mg. Ac.	257.2	298.5	302	52-70
5	09/20	North	Mg.	253.7	384.7	300	60-104
		South	Mg. Ac.	254.3	378.4	300	60-101
6	10/03	North	Mg.	398.5	363.8	302	65-105
		South	Mg. Ac.	399.3	372.5	302	63-104
7	09/28	North	Ammo.	254.4	399.7	297	17-24
		South	Ammo. Ac.	253.6	378.9	297	16-23
8	10/09	North	Mg.	398.5	380	291	13-17
		South	Mg. Ac.	399.3	375.8	291	15-19
9	10/10	North	Mg. Ac.	398.5	368.6	293	52-80
		South	Ammo. Ac.	399.3	391.4	293	53-75
10	10/18	North	Mg. Ac.	397.8	370.2	289	15-20
		South	Ammo. Ac.	398.6	365.7	289	16-19
11	Dark control	North	Ammo. Ac.	399.3	371.9	295	63-55
		South	Mg. Ac.	398.6	376.8	295	60-58

Ammo. : Ammonium sulfate seed aerosol $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$; Mg.: Magnesium sulfate seed aerosol (MgSO_4) ; Ac. : acidified sulfate seed aerosol

2.2. Gas phase measurements

Online gas phase measurements were switched from one side of the chamber to the other every 10 minutes.

Naphthalene concentration was measured online using a gas chromatography/flame ionization detector (GC/FID, Model CP-3800, Varian), which was calibrated prior to each experiment using a standard mixture of hydrocarbons (toluene, o-xylene ; Airgas). Air sample from the chamber, was introduced into a sampling valve heated at 250 °C and injected into a glass column (1.8 m \times 1/4 in. \times 2.0 mm, Sigma Aldrich). The GC oven temperature started at 70 °C for 2 min, was increased to 300 °C at 35 °C/min and held during 0.30 min.

Gas phase oxidation products were continuously analyzed using a TOF-CIMS. The CIMS apparatus has been described in detail in previous studies (Thornton et al., 2003 ; Lee et al., 2014a). In this work, iodide (I^-) was used as ionization agent and was produced by passing N_2 into

a permeation tube containing methyl iodide and then ionized into a ^{210}Po ion source. The mass spectrometer (MS) was run in the V mode allowing a better sensitivity.

2.3. Particulate phase measurements

During each experiment 4 filters (two blank filters and two SOA sample filters) were collected from each part of the chamber in order to perform analysis using GC/MS and GC/Q-TOF-MS for the more volatile compounds, as well as UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS for the more polar or thermolabile compounds.

2.3.1. GC/MS and GC/Q-TOF-MS

Filters were extracted using microwave assisted extraction (START E, Milestone) in 30 mL high purity dichloromethane (Acros). The extraction program temperature was as follows: initial temperature at 45 °C, ramp of 7°C min⁻¹ to reach 80 °C and hold at 80 °C (450 W) during 5 min. Before each extraction, a known quantity of three deuterated compounds (naphthalene-d8, 1,4-naphthoquinone-d6 and 1-nitronaphthalene-d7) were added to the filters to estimate the variability of the extraction and sample preparation procedure. After extraction, the extracts were blow down under a gentle stream of nitrogen to 50 µL and a deuterated compound (pyrene-d10) was added to evaluate the variability of the MS signal. A selection of extracts were analyzed using GC/Q-TOF-MS (7890 Agilent gas chromatography coupled to an Agilent 7200 Q-TOF-MS) and allowed us to determine the accurate mass and elucidate the molecular structures of the compounds. All extracts were analyzed using a GC/MS (7890A Agilent gas chromatography coupled to an Agilent 5975C mass spectrometer) to determine the abundance of the identified compounds in the samples. For GC/MS and GC/Q-TOF-MS analyses, 1 µL of the extract was introduced into an Agilent HP-5MS-UI column ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane 30 m x 250 µm x 0.25 µm) using a pulsed splitless mode at 25 psi. Compounds were separated using the followed oven program: initial temperature was set at 40 °C and held at this temperature during 2 min. The temperature increased to 300 °C at 10°C min⁻¹ and then held at 300 °C during 5 min. Helium (He 99.9999 %, Linde Gas S.A.) was used as carrier gas at a constant flow of 1.3 mL min⁻¹. Compounds were then transferred to the mass spectrometer via the transfer line heated at 300 °C. The mass spectrometer was run in the electronic impact (EI) ionization mode (70 eV). The source was heated at 230 °C and the quadrupole at 150 °C. The MS was run using both scan and selected ion monitoring (SIM) mode.

2.3.2. UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS

The methodology used in this work is very similar to the one previously reported by Zhang et al. (2012). Filters collected from smog chamber experiments were extracted by sonication during

45 min with 22 mL of high-purity methanol (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich). Filter extracts were blown down to dryness under a gentle N₂ stream at ambient temperature and reconstituted in 150 µL of a solvent mixture of 50/50 (v/v) methanol/water.

Analyses were performed using an UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS (6520 Series, Agilent) operated in the negative ion mode. 5 µL of each sample were injected onto the UPLC column (Waters ACQUITY UPLC HSS T3 column, 2.1 × 100 mm, 1.8 µm particle size), heated at 45 °C and eluted at a flow rate of 0.3 mL min⁻¹ by solvent mixture of methanol containing 0.1 % acetic acid (B) (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) and water containing 0.1 % acetic acid (A) (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich). The elution program was as follows: the proportion of eluent (A) was initially set at 100 % and held during the two first minutes. (A) was then decreased at 10 % in 8 min and held during a minute. From 11 to 15 min, (A) was increased to 100 %. The compounds were ionized into the dual ESI source and the MS was run in the Auto MS/MS mode using a collision energy of 15 V.

3. Results and discussion

3.1. Gaseous and particulate product identification

Gaseous and particulate products detected during naphthalene photooxidation experiments are listed in Table S1. Mostly all the compounds measured were identified in all experiments independently of the nature of seed aerosol, their acidity or the chamber humidity conditions. Thirty three gaseous products were detected. TOF-CIMS analyses provided accurate mass and molecular formula for each compound. From these data, molecular structures were proposed for mostly all detected compounds. Some of these identified products were low molecular weight compounds (did not bear an aromatic cycle) and may be products of the fragmentation of higher molecular weight compounds. As an example, formic acid, detected as CH₂O₂I⁻ (m/z=172.9105) has never been reported as a naphthalene oxidation product before, but had the highest signal response for all experiments performed in this work. Its formation through gas phase oxidation of aromatic compounds with the hydroxyl radical, such as benzene (Berndt and Böge, 2001 ; Berndt et al., 1999), toluene (Chien et al., 1998) and 1,2,5-trimethylbenzene (Baltensperger et al., 2005 ; Wyche et al., 2009 ; Müller et al., 2012) has already been reported. The formation of formic acid during the photooxidation of naphthalene may arise from the oxidation of glyoxal (Carlton et al., 2007). Glyoxal is known to be a product of 2-formylcinnamaldehyde decomposition leading also to the formation of phthaldialdehyde as a co-product (Nishino et al., 2012 ; Kautzman et al., 2010). If glyoxal could not be detected here, phthaldialdehyde was identified in both gaseous (m/z=260.9418, C₈H₆O₂I⁻) and particulate phases using UPLC/ESI/HR-Q-TOF-MS and GC/Q-TOF-MS. Among the gaseous aromatic compounds detected here, naphthol (m/z=270.9625, C₁₀H₈OI⁻), coumarin (m/z=272.9418, C₉H₆O₂I⁻), 2-formylcinnamic acid (m/z=302.9523, C₁₀H₈O₃I⁻) and C₈H₈O₂ (m/z=263, C₈H₈O₂I⁻) have the highest signal intensities in all the experiments. Naphthol, coumarin

and the 2-formylcinnamic acid were already measured in the gas phase in previous naphthalene oxidation studies (Lee and Lane, 2009 ; Kautzman et al., 2010 ; Bunce et al., 1997 ; Chan et al., 2009 ; Sasaki et al., 1997).

A previous detailed molecular characterization of naphthalene SOA was performed by Kautzman et al. (2010) in both low and high NO_x conditions. Almost all the products identified in their study were also detected in this work. More than twenty particulate phase products were identified for the first time in the present study. Two sulfonates and four organosulfates structures were elucidated in naphthalene SOA (NAP SOA), as reported in a previous paper (Riva et al., 2015). Thirty nitro-compounds were detected here, which is of great interest considering both their mutagenic (Jariyasopit et al., 2014a, b) and their UV-Vis absorption properties (Tomaz et al., 2016, Lee et al., 2014b). To the best of our knowledge, amongst them, 21 were never reported before. Most nitro-products are polyfunctional bearing also oxygenated functional groups (hydroxyl, aldehyde,...) and two dinitro-products ($m/z = 233.0202$, C₁₀H₅N₂O₅) were also detected. Twenty six oligomeric compounds were detected in the samples. Their molecular structures could not be proposed here as it would require specific and complementary analyses to be positively elucidated. Accurate mass determination allowed us to determine that these oligomers bear between 17 to 27 C atoms. The number of H atoms indicated that they kept at least partly their aromatic structures and their molecular formulas are highly oxygenated with 4 to 6 O-atoms.

3.2. Impact of experimental conditions on SOA chemical composition

3.2.1. *Acidified vs non-acidified seed aerosol*

3.2.1.1. *Wet conditions*

In wet conditions, three experiments were performed using acidified vs non-acidified ammonium sulfate seed aerosol (Expt. 1-3) and three other experiments in the presence of acidified vs non-acidified magnesium sulfate seed aerosol (Expt. 4-6). In addition, gas phase chemical characterization has been achieved for the Expt. 3 [non-acidified and acidified (NH₄)₂SO₄]. In the gas phase, a clear difference was observed in the abundance of the detected compounds, between the experiments performed in the presence of non-acidified seed aerosol and the ones performed with acidified seed aerosol (Figure 1). During this experiment (Expt. 3), almost all compounds were less abundant in the gas phase, in the presence of acidified seed aerosol compared to non-acidified seed aerosol, as shown by the time evolution of 2-formylcinnamaldehyde [C₁₀H₈O₂, Figure 1, (b)] and phthalaldehyde [C₈H₆O₂, Figure 1, (a)]. Only three compounds appeared to be more abundant in the gas phase in the presence of acidified seed aerosol: C₁₀H₈O (MW 144), C₁₀H₈O₃ (MW 176) and the C₈H₇O₅ (MW 183) (Figure 1c and 1d).

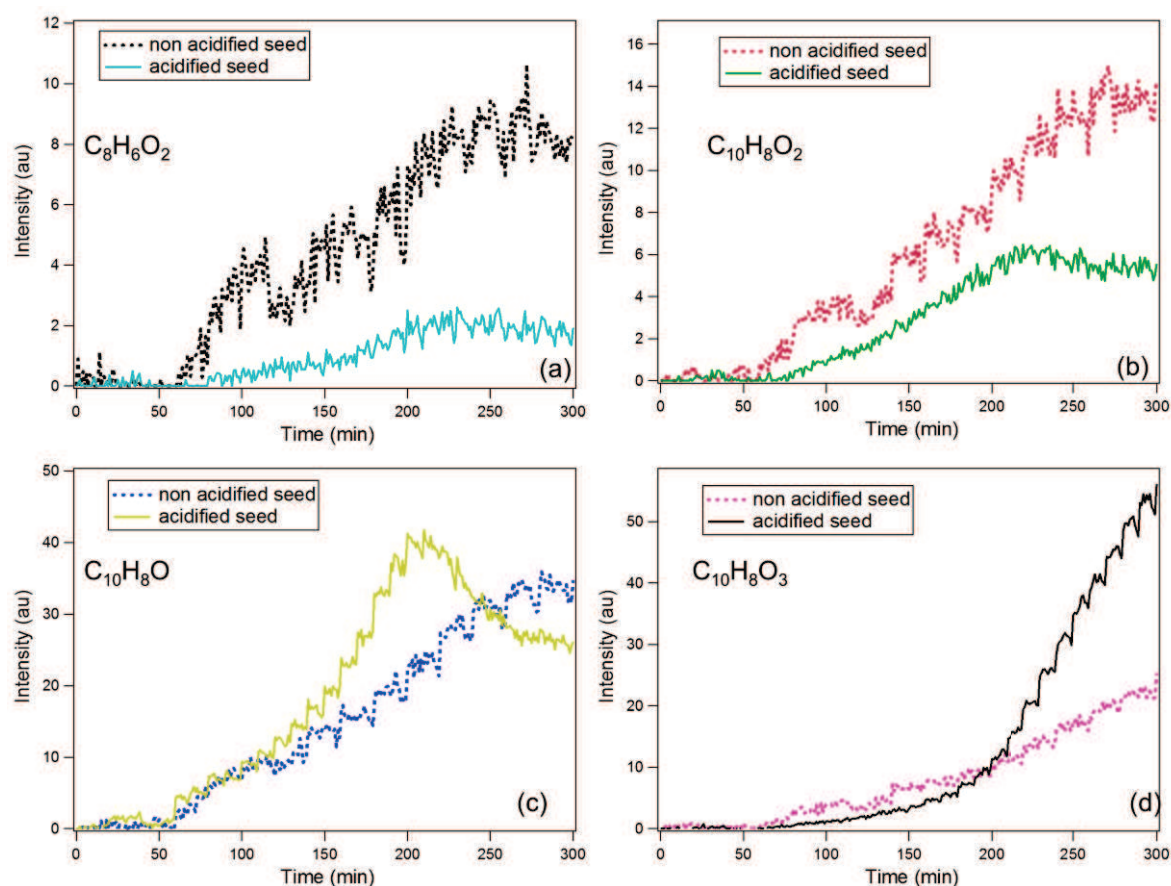


Figure 1: Time trace of $[m/z=260.9418, C_8H_6O_2]$, (a), $[m/z=286.9574, C_{10}H_8O_2]$, (b), $[m/z=270.9625, C_{10}H_8O]$, (c) and $[m/z=302.9523, C_{10}H_8O_3]$, (d) assigned as phthalaldehyde, 2-formylcinnamaldehyde, naphthol and 2-formylcinnamic acid, respectively, in wet conditions in the presence of non-acidified and acidified ammonium sulfate seed aerosol (Expt. 3).

In the particulate phase, due to the large number of identified compounds and in order to simplify the comparison between two experiments achieved the same day, abundance of each compound were normalized using the following formula (Equation 1):

$$\text{Normalized Ratio} = \frac{\text{Abundance Compound South} - \text{Abundance Compound North}}{\text{Abundance Compound South} + \text{Abundance Compound North}} \quad \text{Eq. 1}$$

Abundance of the compound measured in the south part of the chamber (acidified seed aerosol in this case) were subtracted by the abundance of the compound measured on the north part of the chamber (non-acidified seed aerosol in this case) and then divided by the sum of abundances of the compound in both experimental conditions (Eq. 1). A result of 1 will indicate that the compound was exclusively measured in the presence of acidified seed aerosol and a result of -1 indicated that this compound was mainly formed in the presence of non-acidified seed aerosol. A ratio near zero indicate that the compound was formed in the same abundance whatever the acidity of the aerosol.

Figure 2 presents the normalized ratio calculated for all the identified compounds in the particulate phase for the experiments performed in wet conditions, in the presence of acidified and non-acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol. For the experiments 1- 5, mostly all the compounds appeared to have a ratio close to 1 indicating that they were mostly present in the acidified aerosol compared to the non-acidified seed aerosol for both ammonium and magnesium sulfate seed aerosol. Experiment 6 performed in the presence of magnesium sulfate seed aerosol, demonstrated a more attenuated differences between non-acidified and acidified conditions, compared to the other experiments performed in the presence of magnesium sulfate seed aerosol (Expt. 4 and 5) (Figure 2).

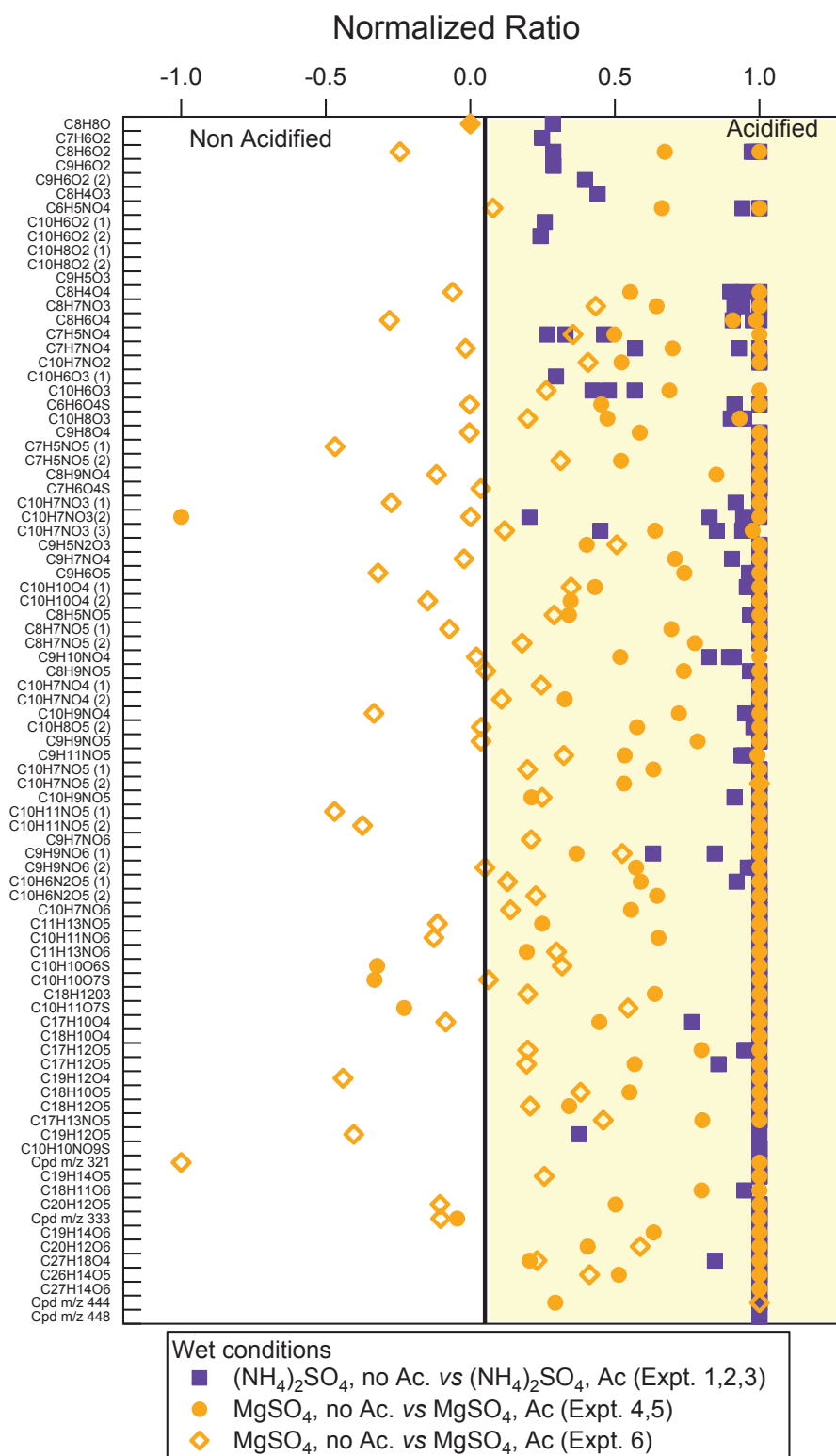


Figure 2: Normalized abundance of identified compounds in the particulate phase from naphthalene oxidation in the presence of acidified or non-acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol in wet conditions. Ac.: acidified seed aerosol; no Ac.: non-acidified seed aerosol. (Cpd: detected compound without chemical formula attribution)

In wet conditions, water may influence the physical state of the ammonium and magnesium sulfate aerosol. In wet experiments, ammonium and magnesium are supposed to be in a liquid phase (Leng et al., 2015). For the three experiments performed with ammonium sulfate seed aerosol, relative humidity was before the end of the sampling higher than the deliquescent relative humidity of ammonium sulfate of 79 % leading to the formation of an homogeneous droplet (Leng et al., 2015 ; Gao et al., 2006). In these experiments, acidity appeared to play an important role on the reactivity. Interestingly, almost all the particulate compounds were more abundant with acidified seed aerosols. This suggests particulate acidity promotes gas-to-particle transfer as from the first oxidation steps. This was particularly evidenced from the comparison of 2-formylcinnamaldehyde abundance in the gas phase, in the case of acidified and non-acidified aerosol. This compound is known to be one of the major first generation product of naphthalene oxidation (Sasaki et al., 1997) and was measured here to be present in much lower amount in the presence of acidified seed aerosol (Figure 1b). 2-formylcinnamaldehyde was not detected in the particulate phase for these experiments and a direct comparison with its abundance in the gas phase could not be performed.

3.2.1.2. Dry conditions

Under dry conditions, a similar comparison of acidity effect was performed with ammonium sulfate seed aerosol (Expt. 7) and magnesium sulfate seed aerosol (Expt. 8). Gas phase chemical characterization was achieved during these experiments and showed no differences for all compounds, between non-acidified and acidified seed aerosol as presented in Figure 3 for the abundances of 2-formylcinnamaldehyde (MW 160, $C_{10}H_8O_2$). In opposition to wet conditions, acidity had a small impact on the abundances of gaseous products under dry conditions.

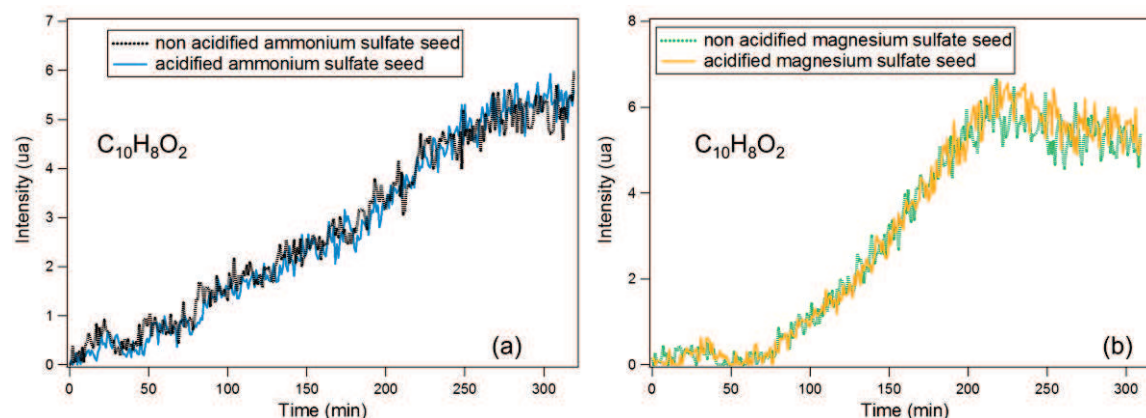


Figure 3: Time trace of $[m/z=286.9574, C_{10}H_8O_2]$ assigned to 2-formylcinnamaldehyde in dry conditions in the presence of non-acidified and acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol during Expt. 7 (a) and 8(b).

This behavior was confirmed by the results obtained for the particulate phase. Under dry conditions, for the particulate phase characterization, acidity effect on SOA chemical composition was compound-dependent and no clear unique behavior could be distinguished (Figure 4). In the experiments carried out with magnesium sulfate seed aerosol under dry conditions, the majority of

the compounds have slight enhanced formation (about the double) in the acidified seed aerosol conditions. In dry conditions (below 30-50 %), MgSO_4 aerosol behaves like a gel-like structured by ions pairs of Mg^{2+} and SO_4^{2-} ions and hence may decrease the diffusion of compounds within the aerosol and limit the effect of acidity from sulfuric acid (Leng et al., 2015 ; Wang et al., 2005a ; Price et al., 2014). Due to the hygroscopicity of H_2SO_4 , the physical state of MgSO_4 in the presence of sulfuric acid may allow more diffusion than within pure MgSO_4 particles only and this may explain the slightly enhanced formation of products in the presence of acidified aerosol.

For the experiments performed with ammonium sulfate seed particles, most oxidation products seemed to be produced in larger amount in the non-acidified seed aerosol conditions (Figure 4). Under our dry conditions, non-acidified ammonium sulfate seed aerosol is assumed to be solid because the humidity in the chamber was maintained all along the experiments far below the efflorescent point of ammonium sulfate known to be around 35 % (Leng et al., 2015 ; Gao et al., 2006). Physical state of acidified ammonium sulfate seed aerosol is unknown. This aerosol may be in a more liquid phase due to the high hygroscopicity of sulfuric acid but experiments performed here did not allowed to conclude on its physical state.

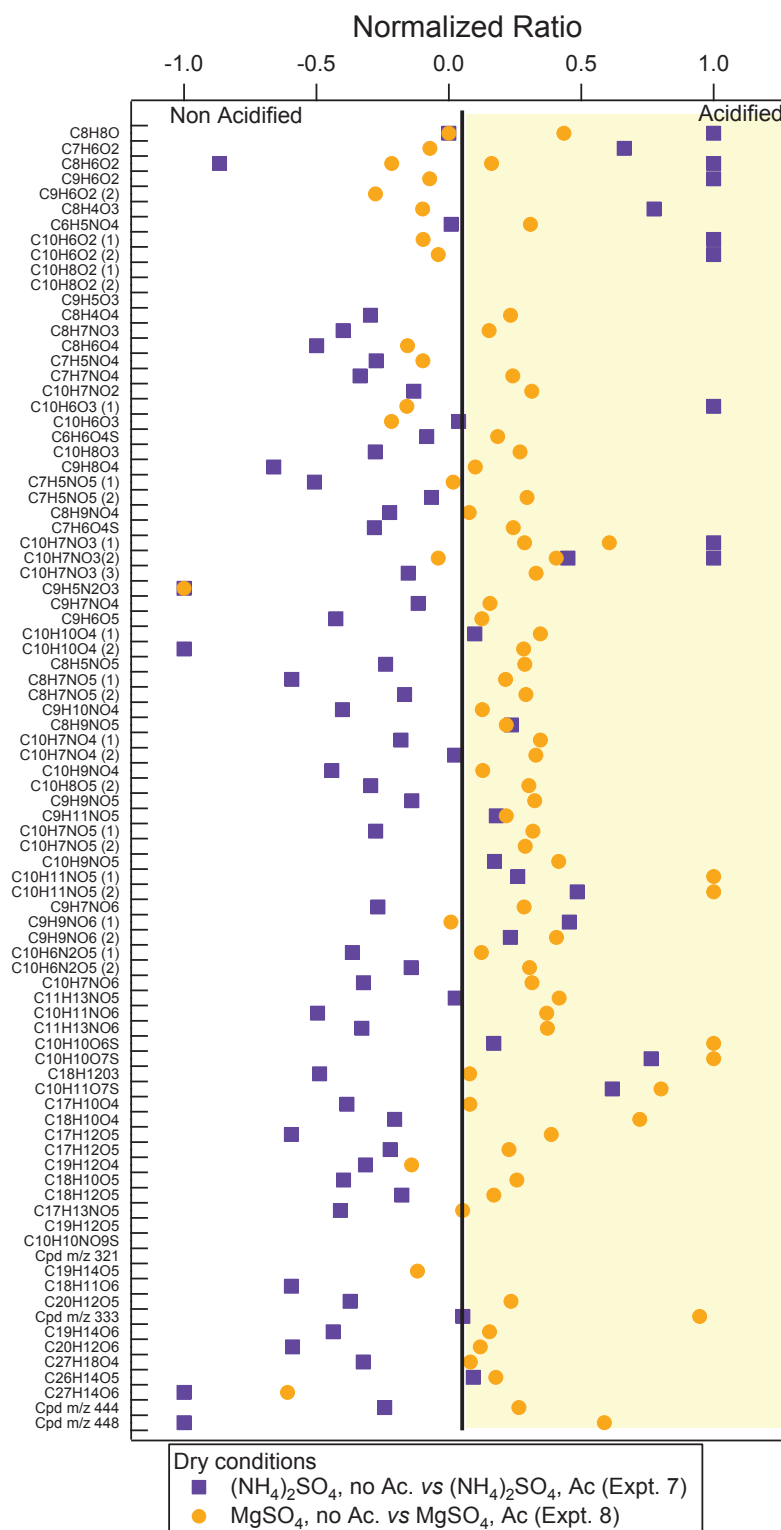


Figure 4: Normalized abundance of identified compounds in the particulate phase from naphthalene oxidation in the presence of acidified or non-acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol in dry conditions. Ac.: acidified seed aerosol; no Ac.: non-acidified seed aerosol. (Cpd: detected compound without chemical formula attribution)

3.2.2. Impact of the nature of the seed aerosol

The impact of the nature of the seed aerosol [MgSO_4 vs $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] was also investigated in acidified seed aerosol conditions, in wet and dry conditions (Exp. 9 and 10). No significant differences in the abundance of the identified gaseous products, between ammonium and magnesium sulfate seed aerosol were detected in both wet in dry experiments as illustrated in Figure 5 for 2-formylcinnamaldehyde.

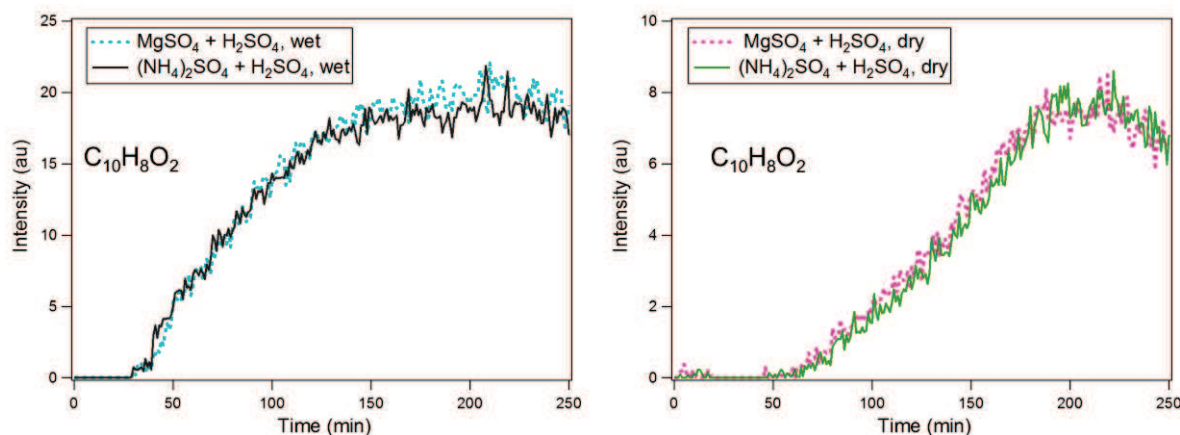


Figure 5: Time trace of $[m/z=286.9574, \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2]$ assigned to 2-formylcinnamaldehyde in wet (Exp. 9) and dry conditions (Exp. 10) in the presence of acidified ammonium and magnesium sulfate seed aerosol.

In wet conditions, most of the particulate products were more abundant (about the double) in the presence of acidified ammonium sulfate seed aerosol compared to acidified magnesium sulfate seed aerosol (Figure 6). pH calculation using ISORROPIA II (Fountoukis and Nenes, 2007) shows that ammonium sulfate seed aerosol have a lower pH (-0.07) compared to magnesium sulfate seed aerosol (0.18). It has been shown in wet conditions that the formation of the compounds is globally enhanced in the presence of acidified seed aerosol compared to the non-acidified seed aerosol. This result is consistent with the previous observations that the particulate products abundances increase with acidity and suggest that the ammonium ion present in the aerosol may play a role during the naphthalene SOA formation.

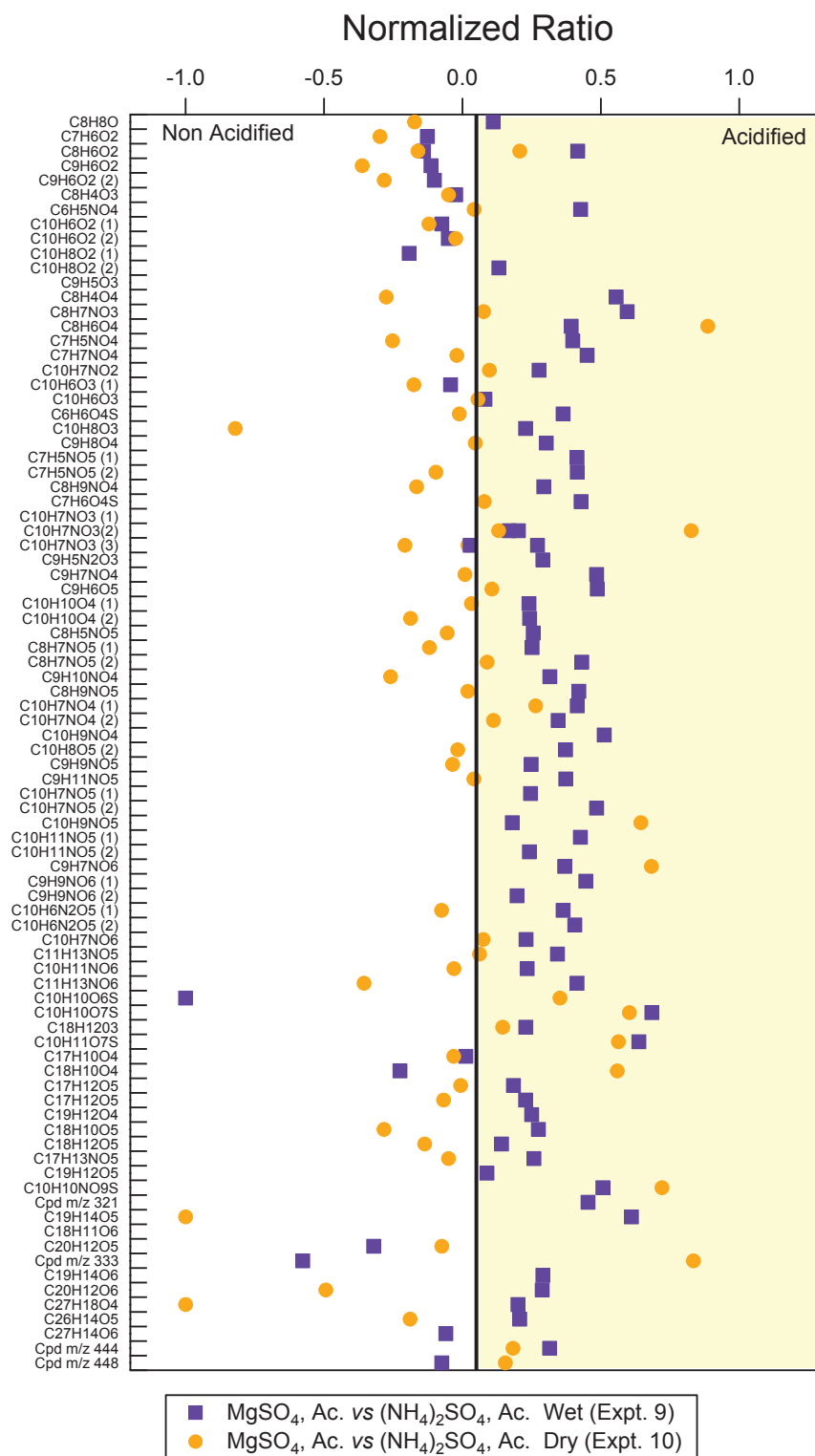


Figure 6: Normalized abundance of identified compounds in the particulate phase from naphthalene oxidation in the presence of acidified magnesium and ammonium sulfate seed aerosol in wet and dry conditions. Ac.: acidified seed aerosol (*Cpd*: detected compound without chemical formula attribution)

For the experiments performed in dry conditions the formation of most of the products was mainly similar with both types of seed aerosol. Other compounds have a different behavior with enhanced formation in acidified or non-acidified seed aerosol (Figure 6).

3.3. Proposed mechanisms

Increasing concentrations in the particulate phase appeared to be enhanced in some cases by acidified aerosols. This gas to particulate transfer may be due to non-reactive or reactive processes. Both processes may be present during these experiments and here we described some reactive processes that may be involved in these experiments.

Gas phase photooxidation of naphthalene have been widely studied and mechanisms for the formation of oxidation products were proposed by different groups (Bunce et al., 1997 ; Lee and Lane, 2009 ; Kautzman et al., 2010). A wide number of oxidation products from naphthalene SOA was identified by Kautzman et al. (2010) and different mechanisms were proposed for their formation depending on the NO_x concentration. In the context of these previous works, we will focus more specifically here on the reactions promoted by acidity. Impact of acidic aerosol on SOA formation and composition has already been reported and may be explained by acid catalyzed reactions such as hydration (Jang and Kamens, 2001 ; Jang et al., 2003 ; Chan et al., 2011), epoxide opening reactions (Mael et al., 2015 ; Kuwata et al., 2015 ; Gaston et al., 2014), but also formation of hemiacetal (Liggio et al., 2005 ; Loeffler et al., 2006) and aldol condensation reactions (Sareen et al., 2010 ; Kundu et al., 2012 ; Shapiro et al., 2009).

The formation of MW 174 and MW 176 epoxides from naphthalene photooxidation were reported in previous studies (Chan et al., 2009 ; Sasaki et al., 1997 ; Bunce et al., 1997 ; Kautzman et al., 2010 ; Lee and Lane et al., 2009 ; Wang et al., 2007) and these two products were also measured in the present study. In addition to epoxide detection, ring opening products arising from these epoxides were also detected for the first time in this work and their formation mechanism are presented in Figure 7. The part of the mechanism from naphthalene to both epoxides was initially proposed by Bunce et al. (1997) and arise from the addition of the hydroxyl radical on the aromatic ring followed by the addition of O₂. OH addition on the aromatic ring is favored on the C₁ carbon position as determined by Wang et al. (2007). O₂ addition to the C₂ position may then lead to the formation of a bicyclic peroxy radical that will therefore form an epoxide and alkoxy radical (Bunce et al., 1997 ; Kautzman et al., 2010). This epoxy-alkoxy radical may then lead to a ketone formation or a quinone (Kautzman et al., 2010). Hydration of the epoxide in acidic conditions may then lead to the formation of diol compounds as the two identified compounds with the molecular weights of 192 and 194.

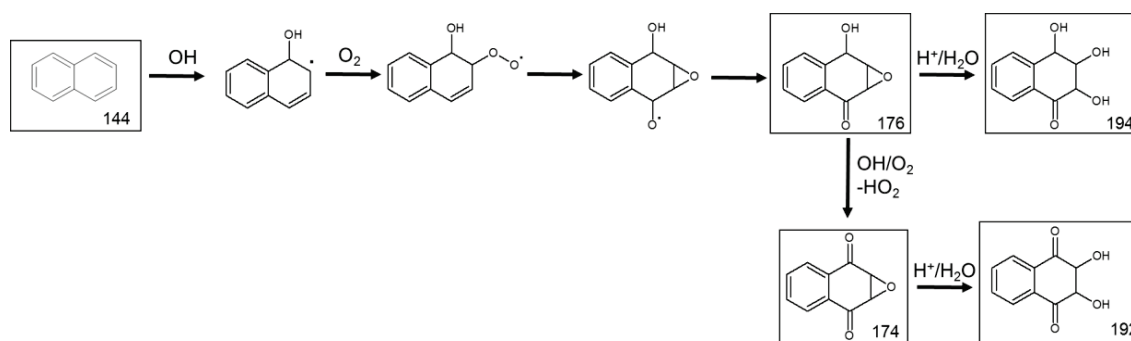


Figure 7: Proposed mechanisms for the formation of C₁₀H₈O₄ (MW 192,) and C₁₀H₁₀O₄ (MW 194) via acid-catalyzed epoxide hydration.

Interestingly, the formation of some ring-retaining products could only be explained by acid-catalyzed hydration of a C=C bond. This is illustrated here for two nitro-compounds C₁₀H₁₀NO₅ (m/z 225, RT=7.8, 8.3 min) and C₁₀H₉NO₃ (m/z 223, RT=8.0 min) as shown on Figure 8. In these proposed formation pathways, nitronaphthalene is formed through addition of OH radical, followed by an addition of NO₂ and an elimination of water. Formation of 2-nitronaphthalene is favored in opposition to the formation of 1-nitronaphthalene as described by Nishino et al. (2008). The proposed mechanism in Figure 8 indicate an OH radical addition on the aromatic ring, followed by an H-atoms shift. Addition of O₂ followed by a RO₂+RO₂ reactions will then lead to the formation of a ketone (MW 205) and its related alcohol (MW 207). Acid-catalyzed hydration will then occur on the double bond through protonation and further addition of H₂O (Figure 8).

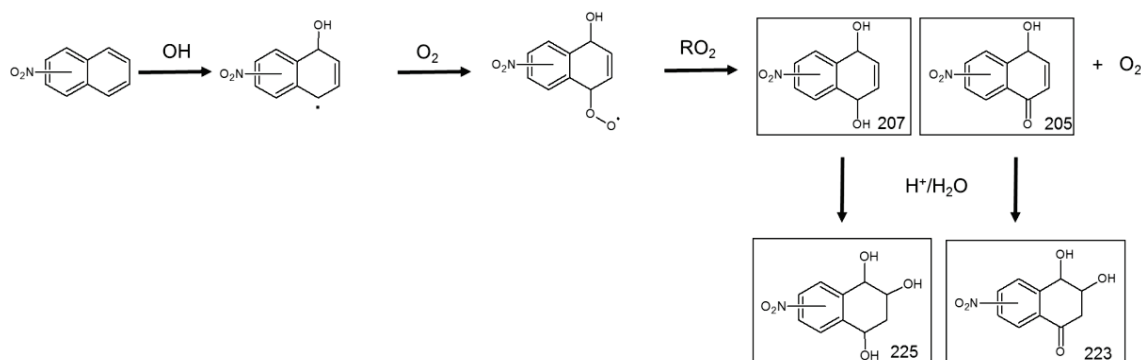


Figure 8: Proposed mechanism for the formation of the nitro compounds C₁₀H₉NO₃ (MW 223, RT=8.0 min) and C₁₀H₁₁NO₅ (MW 225, RT= 7.8 , 8.3 min).

Other nitro-compounds were also assumed to be formed through hydration of a double C=C bond. This was the case for the compounds 211 and 227 as presented in the Figure 9. The mechanism of the formation of their precursor compounds MW 193 and MW 209 still remain unknown but may arise from ring opening of nitro-naphthol compounds also identified in the current study respectively from nitronaphthol (MW 189) and dihydroxynitronaphthalene (MW 205). Formation of the nitro-compounds MW 211 may arise from the hydration of the double bond of the

compound MW 193. Interestingly, nitro-compounds MW 193 may react with OH, through its addition on the double bond followed by O₂ addition. RO₂+RO₂ reaction may then lead to the formation of the compounds m/z 225 and m/z 227. Interestingly, m/z 227 may also arise from the hydration of the compound m/z 209.

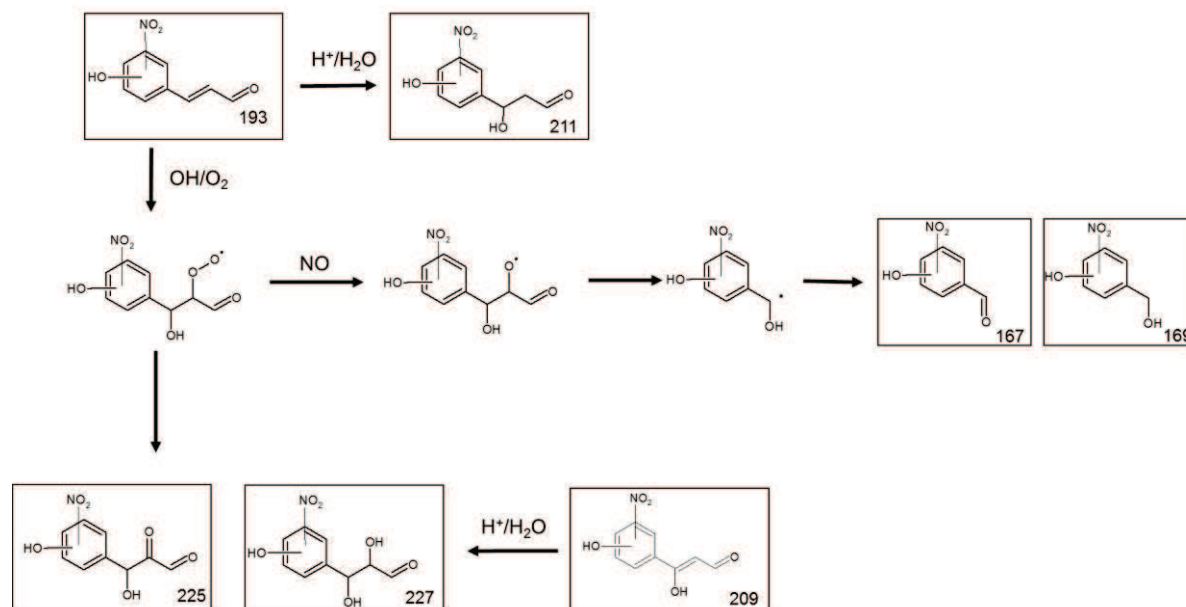


Figure 9: Proposed mechanism for the formation of some identified the nitro-compounds C₉H₉NO₅ (MW 211, RT=8.2 min), C₇H₅NO₄ (MW 167, RT=9.2 min), C₇H₇NO₄ (MW 169, RT=8.1 min), C₉H₇NO₆ (MW 225, RT=9.7 min), C₉H₉NO₆ (MW 227, RT=6.8, 7.1 min).

Organosulfate compounds identified in a previous study (Riva et al., 2015) were also found to be dependent on acidic compounds conditions and to be mostly formed in the presence of acidified seed aerosol for both dry and wet conditions in the presence of magnesium or ammonium sulfate seed aerosol. When comparing the seed aerosol in wet conditions, organosulfates were mostly formed in the presence of ammonium sulfate seed aerosol. Their formation mechanism is assumed to involve an acid-catalyzed step. Organosulfate formation, particularly from biogenic compounds have been studied and various formation mechanisms have been proposed. Organosulfate formation via acid-catalyzed ring-opening reaction of epoxide were reported in previous studies (Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2010 ; Minerath and Elrod, 2009a ; Minerath et al., 2009b). Formation of organosulfates through sulfate radical reaction have also been highlighted in some aqueous phase studies (Rudzinski et al., 2009 ; Perri et al., 2010 ; Nozière et al., 2010). This reaction may also be relevant in this study considering an aqueous liquid state of the particles or even an aqueous coating on the seed particles. Epoxide formation from naphthalene oxidation has been reported in previous studies and also identified here. Surprisingly, no organosulfate formation from the two identified epoxides could be measured in the current study. A mechanism is proposed and presented in Figure 10 and arise from the oxidation of naphthol by the hydroxyl radical. The radical formed reacts through a RO₂+RO₂ reaction to yield an alcohol (C₁₀H₁₀O₃, MW

178) and a ketone ($C_{10}H_8O_3$, MW 176). H_2SO_4 may then be added on the C=C double bond of these two compounds, possibly through a protonation followed by addition of HSO_4^- to form two organosulfates (MW 274 and MW 276). The MW 321 nitro-organosulfate may further arise from the nitration of the MW 276 organosulfate. Dehydration of MW 276 organosulfate may also lead to the formation of the MW 258 organosulfates.

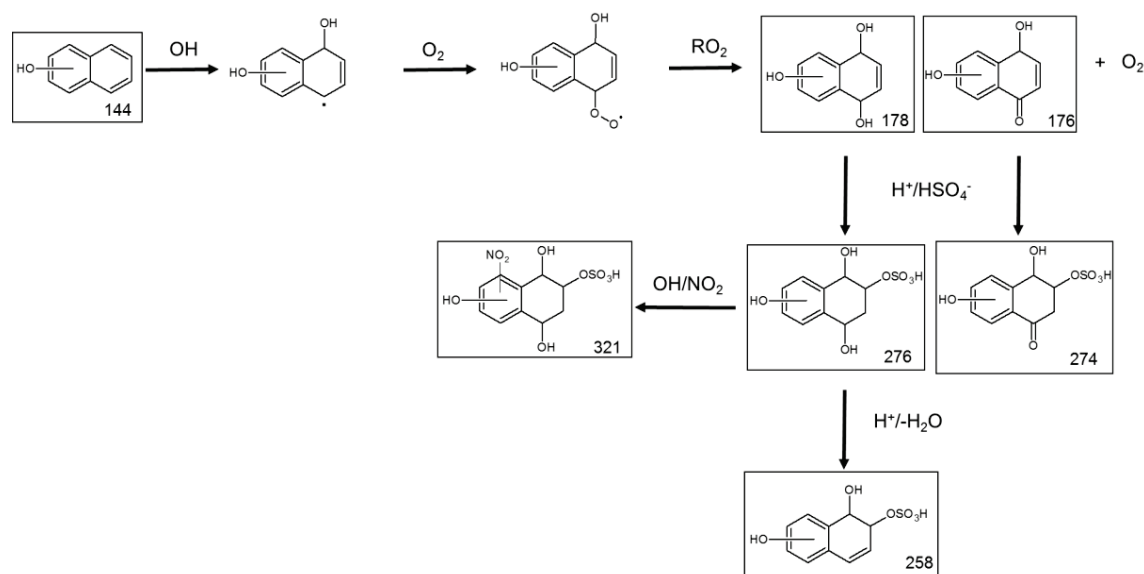


Figure 10: Proposed mechanism formation for the organosulfates $C_{10}H_{10}O_6S$ (MW 258), $C_{10}H_{10}O_7S$ (MW 274), $C_{10}H_{11}O_7S$ (MW 276), $C_{10}H_{11}NO_9S$ (MW 321) by acid-catalyzed hydration.

Mostly all of the highlighted compounds arising from acid-catalyzed reactions were more abundant in all acidified conditions, in both wet and dry conditions. One of them had different trend depending on the experiments. For the experiment performed with acidified and non-acidified ammonium sulfate seed aerosol in dry conditions, MW 211 were more abundant in non-acidified conditions and may indicate the presence of an alternative pathway of formation.

4. Atmospheric implication and conclusions

Experiments of naphthalene photooxidation have been performed under different experimental conditions. The results suggested a high influence of acidity on secondary organic matter present in the particulate phase. As water is abundant and ubiquitous in the atmosphere and if only considering the experiments performed in wet conditions, the presence of acidified aerosol lead to an increase of the abundances of all particulate phase products. Enhance uptake of gas phase oxidation products was observed for the first generation step as reported for 2-formylcinnamaldehyde. This gas to particle transfer may be explained by non-reactive and/or reactive uptake of these compounds. Indeed these processes are driven at the same time by physical and chemical processes. Physical parameters will for instance influence the partition of the compounds in the aqueous phase driven by the Henry's Law constant which may be modified

for instance by the seed aerosol composition (salting effect by inorganic ions) (Nguyen et al., 2014 ; Kampf et al., 2013). Chemical processes may act through reactive uptake of some compounds and may take place through multiphasic reactions and some of them were described in the current study. These reactions were driven by acidity highlighting the importance of acidity in the reactivity. This work highlighted also the importance to study PAH oxidation reactions in the presence of wet and acidified aerosol because naphthalene emissions may be concomitant with acidic emissions and could then lead to higher SOA mass.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Camille and Henry Dreyfus Postdoctoral Fellowship Program in Environmental Chemistry for their financial support. This study has also been carried out with the financial support from the French National Research Agency (ANR) in the frame of the Investments for the future Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABEX-45). This study was supported in part by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Climate Program Office's AC4 program, award # NA13OAR4310064.

REFERENCES

- Atkinson R. and Arey J., Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ Radicals, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, vol. 27, p. 15-40.
- Baltensperger U., Kalberer M., Dommen J., Paulsen D., Alfarra M.R., Coe H., Fisseha R., Gascho A., Gysel M., Nyeki S., Sax M., Steinbacher M., Prevot A.S.H., Sjögren S., Weingartner E. and Zenobi R., Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors, *Faraday Discussions*, 2005, vol. 130, p. 265-278.
- Berndt T., Böge O. and Herrmann H., On the formation of benzene oxide/oxepin in the gas-phase reaction of OH radicals with benzene, *Chemical Physics Letters*, 1999, vol. 314, p. 435-442.
- Berndt T. and Böge O., Gas-phase reaction of OH radicals with benzene: products and mechanism, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, vol. 3, p. 4946-4956.
- Bunce N.J., Liu L. and Zhu J., Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2252-2259.
- Carlton A.G., Turpin B.J., Altieri K.E., Seitzinger S., Reff A., Lim H-L. and Ervens B., Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments, *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, p. 7588-7602.
- Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crounse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 3049-3060.
- Chan M.N., Surratt J.D., Chan A.W.H., Schilling K., Offenberg J.H., Lewandowski M., Edney E.O., Kleindienst T.E., Jaoui M., Edgerton E.S., Tanner R.L., Shaw S.L., Zheng M., Knipping E.M. and Seinfeld J.H., Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 1735-1751.

Chien C.J., Charles M.J., Sexton K.G. and Jeffries H.E., Analysis of airborne carboxylic acids and phenols as their pentafluorobenzyl derivatives: gas chromatography/ion trap mass spectrometry with a novel chemical ionization reagent, PFBOH, *Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, p. 299-309.

Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, 2000, pp. 969.

Fountoukis C. and Nenes A., ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, vol. 7, p. 4639-4759.

Gao Y., Chen S.B. and Yu L.E., Efflorescence relative humidity for ammonium sulfate particles, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110, p. 7602-7608.

Gaston C.J., Riedel T.P., Zhang Z., Gold A., Surratt J.D. and Thornton J.A., Reactive uptake of an isoprene-derived epoxydiol to submicron aerosol particles, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 11178-11186.

IARC, Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related exposures, 2010, vol. 92.

Iinuma Y., Böge O., Kahnt A. and Herrmann H., Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, p. 7985-7997.

Jang M. and Kamens R.M., Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst, *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, p. 4758-4766.

Jang M., Lee S. and Kamens R.M., Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 2125-2138.

Jariyasopit N., McIntosh M., Zimmermann K., Arey J., Atkinson R., Cheong P.H.-Y., Carter R.G., Yu T.-W., Dashwood R.H. and Massey Simonich S.L., Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO_2 , NO_3/N_2O_5 , and OH radicals: Prediction, laboratory studies, and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014a, vol. 48, p. 412-419.

Jariyasopit N., Zimmermann K., Schrlau J., Arey J., Atkinson R., Yu T.-W., Dashwood R.H., Tao S. and Massey Simonich S.L., Heterogeneous reactions of particulate matter-bound PAHs and NPAHs with NO_3/N_2O_5 , OH radicals, and O_3 under simulated long-range atmospheric transport conditions: reactivity and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014b, vol. 48, p. 10155-10164.

Kamens R.M., Zhang H., Chen E.H., Zhou Y., Parikh H.M., Wilson R.L., Galloway K.E. and Rosen E.P., Secondary organic aerosol formation from toluene in an atmospheric hydrocarbon mixture: water and particle seed effects, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 2324-2334.

Kampf C.J., Waxman E.M., Slowik J.G., Dommen J., Pfaffenberger L., Praplan A.P., Prévôt A.S.H., Baltensperger U., Hoffmann T. and Volkamer R., Effective Henry's law partitioning and the salting constant of glyoxal in aerosols containing sulfate, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 4236-4244.

Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska, N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C. and Seinfeld J.H., Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, p. 913-934.

Keyte I.J., Harrison R.M. and Lammel G., Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, p. 9333-9391.

Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E. and Brown R.J.C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International*, 2013, vol. 60, p. 71-80.

Kundu S., Fisseha R., Putman A.L., Rahn T.A. and Mazzoleni L.R., High molecular weight SOA formation during limonene ozonolysis: insights from ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 5523-5536.

Kuwata M., Liu Y., McKinney K. and Martin S.T., Physical state and acidity of inorganic sulfate can regulate the production of secondary organic material from isoprene photooxidation products, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2015, vol. 17, p. 5670-5678.

Lee J. and Lane D.A., Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 4886-4893.

Lee J. and Lane D.A., Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2469-2477.

Lee B.H., Lopez-Hilfiker F.D., Mohr C., Kurtén T., Worsnop D.R. and Thornton J.A., An iodide-adduct high-resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometer: application to atmospheric inorganic and organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 2014a, vol. 48, p. 6309-6317.

Lee H.J., Aiona P.K., Laskin A., Laskin J. and Nizkorodov S.A., Effect of solar radiation on the optical properties and molecular composition of laboratory proxies of atmospheric brown carbon, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 10217-10226.

Leng C.B., Pang S.-F., Zhang Y., Cai C., Liu Y. and Zhang Y.-H., Vacuum FTIR observation on the dynamic hygroscopicity of aerosols under pulsed relative humidity, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 9107-9115.

Liggio J., Li S.-M. and McLaren R., Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: identification of acetals and sulfate esters, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 1532-1541.

Loeffler K.W., Koehler C.A., Paul N.M. and De Haan D.O., Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions, *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, p. 6318-6323.

Mael L.E., Jacobs M.I. and Elrod M.J., Organosulfate and nitrate formation and reactivity from epoxides derived from 2-methyl-2-buten-2-ol, *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 119, p. 4464-4472.

Minerath E.C. and Elrod M.J., Assessing the potential for diol and hydroxy sulfate ester formation from the reactions of epoxides in tropospheric aerosols, *Environmental Science and Technology*, 2009a, vol. 43, p. 1386-1392.

Minerath E.C., Schultz M.P. and Elrod M.J., Kinetics of the reactions of isoprene-derived epoxides in model tropospheric aerosol solutions, *Environmental Science and Technology*, 2009b, vol. 43, p. 8133-8139.

Müller L., Reinning M.C., Naumann K.H., Saathoff H., Mentel T.H., Donahue N.M. and Hoffmann T., Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid- a mass spectrometric study of SOA aging, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 1493-1496.

Nguyen T.B., Roach P.J., Laskin J., Laskin A. and Nizkorodov S.A., Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol.11, p. 6931–6944.

Nguyen T.B., Coggon M.M., Bates K.H., Zhang X., Schwantes R.H., Schilling K.A., Loza C.L., Flagan R.C., Wennberg P.O. and Seinfeld J.H., Organic aerosol formation from the reactive uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 3497-3510.

Nishino N., Arey J. and Atkinson R., 2-formylcinnamaldehyde formation yield from the OH radical-initiated reaction of naphthalene: effect of NO₂ concentration, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8198-8204.

Nozière B., Ekström S., Alsberg T. and Holmström S., Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols, *Geophysical Research Letters*, 2010, vol. 37, L05806.

Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. and Holsen T.M., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *The Science of the Total Environment*, 1999, vol. 227, p. 57-67.

Perri M.J., Lim Y.B., Seitzinger S.P. and Turpin B.J., Organosulfates from glycoaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2658-2664.

Price H.C., Murray B.J., Mattsson J., O'Sullivan D., Wilson T.W., Baustian K.J. and Benning L.G., Quantifying water diffusion in high-viscosity and glassy aqueous solutions using Raman isotope tracer method, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 3817-3830.

Ravindra K., Sokhi R. and Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 2895-2921.

Reisen F. and Arey J., Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 64-73.

Riva M., Healy R.M., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C. and Villenave E., Gas- and particle-phase products from the chlorine-initiated oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 11, p. 11170-11181.

Riva M., Tomaz S., Cui T., Lin Y.-H., Perraudin E., Gold A., Stone E.A., Villenave E. and Surratt J.D., Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates: gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 6654-6664.

Rudzinski K.J., Gmachowski L. and Kuznietsova I., Reactions of isoprene and sulphony radical-anions – a possible source of atmospheric organosulphites and organosulphates, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 2129-2140.

Sareen N., Scwier A.N., Shapiro E.L., Mitroo D. and McNeill V.F., Secondary organic material foamed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 997-1016.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R. and Arey J., Products of the gas phase OH and NO₃ radical initiated reactions of naphthalene, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 3173-3179.

Sauret-Szczepanski N. and Lane D.A., Smog chamber study of acenaphthene: gas/particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, vol. 24, p. 161-172.

Shakya K.M. and Griffin R.J., Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 8134-8139.

Shapiro E.L., Szprengiel J., Sareen N., Jen C.N., Giordano M.R. and McNeill V.F., Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 2289-2300.

Shen H., Huang Y., Wang R., Zhu D., Li W., Shen G., Wang B., Zhang Y., Chen Y., Lu Y., Chen H., Li T., Sun K., Li B., Liu W., Liu J. and Tao S., Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 6415-6424.

Surratt J.D., Chan A.W.H., Eddingsaas N.C., Chan M., Loza C.L., Kwan A., Hersey S.P., Flagan R.C., Wennberg P.O. and Seinfeld J.H., Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, vol. 107, p. 6640-6645.

Thornton J.A., Braban C.F., Abbatt J.P.D., N₂O₅ hydrolysis on sub-micron organic aerosols: the effect of relative humidity, particle phase, and particle size, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2003, vol. 5, p. 4593-4603.

Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M. and Robinson A.L., Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8773-8781.

Tomaz S., Riva M., Cui T., Perraudin E., Gold A., Surratt J.D. and Villenave E., Molecular identification of light-absorbing compounds formation from gaseous PAHs photooxidation: effect of seed aerosol, acidity and chemical characterization, to be submitted to *Environmental Science and Technology Letters*.

Wang F., Zhang Y.-H., Li S.-H., Wng L.-Y. and Zhao L.-J., A strategy for single supersaturated droplet analysis: confocal Raman investigations on the complicated hygroscopic properties of individual MgSO₄ droplets on the quartz substrates, *Analytical Chemistry*, 2005a, vol. 77, p. 7148-7155.

Wang L., Arey J. and Atkinson R., Reactions of chlorine atoms with a series of aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2005b, vol. 39, p. 5302-5310.

Wang L., Atkinson R. and Arey J., Dicarbonyl products of the OH radical initiated reactions of naphthalene and the C₁ and C₂ alkylnaphthalenes, *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, p. 2803-2810.

Wei C., Han Y., Bandowe B.A.M., Cao J., Huang R.-J., Ni H., Tian J. and Wilcke W., Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China, *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 505, p. 814-822.

Wyche K.P., Monks P.S., Ellis A.M., Cordell R.L., Parker A.E., Whyte C., Metzger A., Dommen J., Duplissy J., Prevot A.S.H., Baltensperger U., Rickard A.R. and Wulfert F., Gas phase precursors to anthropogenic secondary organic aerosol: detailed observations of 1,2,3-trimethylbenzene photooxidation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 635-665.

Zhang Y., Yang B., Gan J., Liu C., Shu X. and Shu J., Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 2515-2521.

Zhang H., Lin Y-H., Zhang Z., Zhang X., Shaw S.L., Knipping E.M., Weber R.J., Gold A., Kamens R.M. and Surratt J.D., Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of NO_x level, relative humidity and aerosol acidity, *Environmental Chemistry*, 2012, vol. 9, p. 247-262.

Zhang Y., Shu J., Zhang Y. and Yang B., Homogeneous and heterogeneous reactions of anthracene with selected atmospheric oxidants, *Journal of Environmental Sciences*, 2013, vol. 25, p. 1817-1823.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013a, vol. 72, p. 97-104.

Zhou S. and Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013b, vol. 75, p. 103-112.

Supplementary material

Photooxidation of naphthalene: product identification and acidity, humidity and seed aerosols effects on chemical mechanisms

Sophie Tomaz^{‡,§}, Matthieu Riva[†], Tianqu Cui[†], Karyn Le Menach^{‡,§}, Avram Gold[†], Alexandre Albinet[‡], Hélène Budzinski^{‡,§}, Emilie Perraudin^{‡,§}, Jason D. Surratt[†] and Eric Villenave^{‡,§,}*

[‡]University of Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France











[§]CNRS, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

[†]Department of Environmental Sciences and Engineering, Gillings School of Global Public Health, The University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC, United States

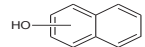
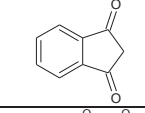
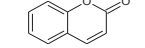
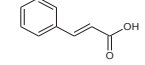
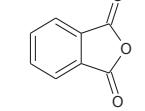
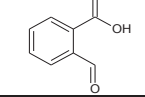
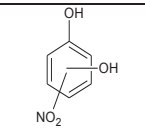
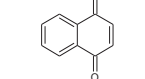
[‡]*Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS), Parc technologique Alata BP2, 60550 Verneuil en Halatte, France*

* Corresponding Author: Email – eric.villenave@u-bordeaux.fr; Phone – +33 5 40 00 63 50

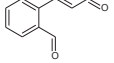
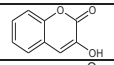
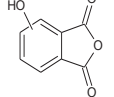
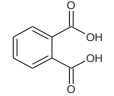
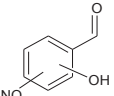
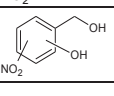
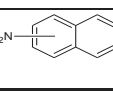

Table S1 : Proposed structures of identified compounds during the photooxidation of naphthalene using TOF-CIMS, UPLC/ESI(-)/Q-TOF-MS and GC/EI/Q-TOF-MS.

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements						GC/Q-TOF-MS					Proposed structure
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁻ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
46	172.9105	CH ₂ O ₂ I	1												
76	202.921	C ₂ H ₄ O ₃ I	1												
88	214.921	C ₃ H ₄ O ₃ I	-9												
92	216.9367	C ₃ H ₆ O ₃ I	0												
100	226.9211	C ₄ H ₄ O ₃ I	-5												No proposed structure
102	228.9367	C ₄ H ₆ O ₃ I	1												
104	230.9524	C ₄ H ₈ O ₃ I	7												No proposed structure
114	240.9003	C ₄ H ₂ O ₄ I	5												
116	242.9523	C ₅ H ₈ O ₃ I	2												
118	244.9316	C ₄ H ₆ O ₄ I	3												No proposed structure
120	246.9472	C ₄ H ₈ O ₄ I	1							8.13	90 (-CO)	118.0407	C ₈ H ₆ O	5.52	
122	248.9418	C ₇ H ₆ O ₂ I	7							9.97	91 (-CHO)	120.0558	C ₈ H ₈ O	9.23	
										8.24	93 (-CHO)	122.0351	C ₇ H ₆ O ₂	9.42	
134	260.9418	C ₈ H ₆ O ₂ I	24	133	7.169	105 (-CO) 77 (-CO)	133.0296	C ₈ H ₅ O ₂	0.99	11.35	105 (-CHO) 77 (-CO)	134.0351	C ₈ H ₆ O ₂	8.64	
136	262.9574	C ₈ H ₈ O ₂ I	3												No proposed structure
138	264.9367	C ₇ H ₆ O ₃ I	7												



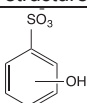








Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements						GC/Q-TOF-MS					Proposed structure
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁻ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
144	270.9625	C ₁₀ H ₈ OI	4												
146										12.775	118 (-CO) 114 (-C ₂ H ₂ O)	146.0363	C ₉ H ₆ O ₂	-0.1	
146	272.9418	C ₉ H ₆ O ₂	10							13.433	118 (-CO) 90 (-CO)	146.0358	C ₉ H ₆ O ₂	2.36	
148	274.9574	C ₉ H ₈ O ₂ I	1												
	274.9211	C ₈ H ₄ O ₃ I	-1							12.35	104 (-CO ₂) 76 (-CO)	148.0150	C ₈ H ₄ O ₃	3.64	
150	276.9367	C ₈ H ₆ O ₃	-7												
152	278.9159	C ₇ H ₄ O ₄ I	1												No proposed structure
	278.9528	C ₈ H ₈ O ₃ I	10												
155				154	8.204	124 (-NO)	154.0148	C ₆ H ₄ NO ₄	1.00						
158										13.68	130 (-CO) 102 (-CO)	158.0362	C ₁₀ H ₆ O ₂	-0.35	

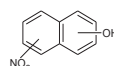
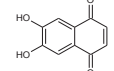
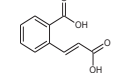
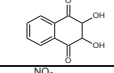
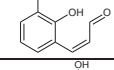
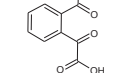
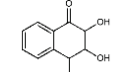
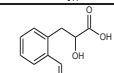
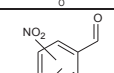
Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements						GC/Q-TOF-MS					Proposed structure
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁺ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁺ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
160	286.9574	C ₁₀ H ₈ O ₂ l	-6							15.75 16.87	131 (-CHO) 103 (-CO) 77 (-C ₂ H ₂)	160.0515	C ₁₀ H ₈ O ₂	2.26	
162				161		117 (-CO ₂) 105 (-C ₂ HO ₂)	161.0249	C ₉ H ₅ O ₃	3.2						
164	290.9156	C ₈ H ₄ O ₄ l		163	5.854	119 (-CO ₂) 119-91 (-CO)	163.0034	C ₈ H ₃ O ₄	1.45						
	290.9523														No proposed structure
165				164	5.887		164.0346	C ₈ H ₆ NO ₃	4.41						
166	292.9316	C ₈ H ₆ O ₄ l	6	165	7.537	121 (-CO ₂) 121-77 (-CO ₂)	165.0187	C ₈ H ₅ O ₄	3.97						
167				166	9.224	138 (-CO) 138-108 (-NO)	166.0147	C ₇ H ₄ NO ₄	0.89						
169				168	8.13	138 (-CH ₃ O) 138-122 (-O) 138-108 (-NO)	168.0301	C ₇ H ₆ NO ₄	0.62						
173				172	10.116	142 (-NO)	172.0400	C ₁₀ H ₆ NO ₂	2.51	18.77		173.0469	C ₁₀ H ₇ NO ₂	-1.49	

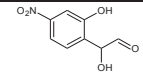
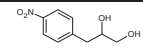
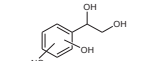
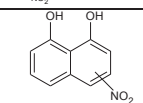
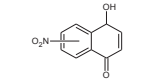
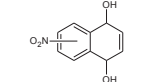
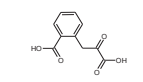
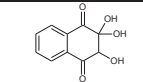
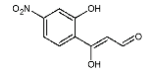
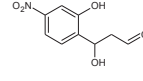
Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements						Proposed structure						
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁺ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁺ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)		Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
174				173	9.464	145 (-CO) 129 (-CO ₂)	173.0247	C ₁₀ H ₅ O ₃	1.58							
					8.583		173.0245		0.6							
					5.82	109 (-SO ₂)	172.9905	C ₆ H ₅ O ₄ S	3.20						No proposed structure	
																
176	302.9523	C ₁₀ H ₈ O ₃ I	-6	175	8.719	147 (-CO) 133 (-C ₂ H ₂ O) 93 (C ₆ H ₅ O)	175.0402	C ₁₀ H ₇ O ₃	0.8							
					8.549	147 (-CO) 147 -130 (-OH)	175.0402	C ₁₀ H ₇ O ₃	0.88							
																
178	304.9680	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ I	-1	179	6.447	135 (-CO ₂) 135-107 (-CO) 107-77 (CH ₂ O)	179.0344	C ₉ H ₇ O ₄	3.42							
180	306.9472	C ₉ H ₈ O ₄	-11													
183	309.9344	C ₈ H ₇ O ₅ I	9		182	8.689	138 (-CO ₂)	182.0092	C ₇ H ₄ NO ₅						1.58	
						9.437	108 (-NO)	182.0093		0.95						
						9.006	138 (-C ₂ H ₄ O) 108 (-NO)	182.0455	C ₈ H ₈ NO ₄	2.25						
186				185	6.73	93 (-SO ₂)	184.9903	C ₇ H ₅ O ₄ S	2.89							

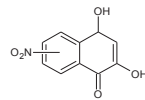
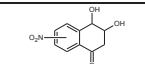
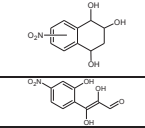
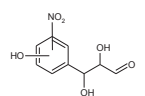
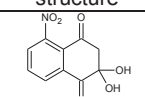
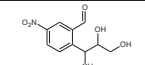
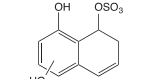
Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements										Proposed structure	
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁺ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁺ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula		Error (ppm)
189					8.956		188.0349		2.19	20.14	115	189.0421		-0.4	
				188	9.224	158 (-NO) 142 (-O)	188.0353	C ₁₀ H ₆ NO ₃	0.48				C ₁₀ H ₇ NO ₃		
					10.988		188.0351		1.02				189.0429		
190	316.9316 C ₁₀ H ₆ O ₄ I -19			189	9.841		189.0294	C ₉ H ₅ N ₂ O ₃	6.04						No proposed structure
															
192	318.9471 C ₁₀ H ₈ O ₄ I 4														
				191	9.802	173 (-H ₂ O) 149 (-C ₂ H ₂ O)	191.0344	C ₁₀ H ₇ O ₄	3.04						
193				192	9.801	164 (-CO) 164-134 (-NO)	192.0292	C ₉ H ₆ NO ₄	5.19						
194				193	5.75	149 (-CO ₂) 121 (-CO)	193.0153	C ₉ H ₅ O ₅	-5.2						
					5.95	175 (-OH) 158 (-OH) 147 (-CO)	193.0504	C ₁₀ H ₉ O ₄	1.25						
					9.38	149 (-CO ₂) 117 (-CH ₂ O)	193.0501		2.95						
195				194	8.549	166 (-CO) 166-138 (-CO) 138-108 (-NO)	194.0099	C ₈ H ₄ NO ₅	1.86						

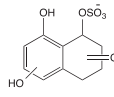
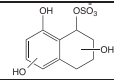
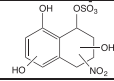
Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements										Proposed structure				
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁺ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁺ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula		Error (ppm)			
197	334.9421	C ₁₀ H ₈ O ₅ l	12	196	7.314	180 (-O)	196.0248	C ₈ H ₆ NO ₅	1.7									
					8.772	166 (-CH ₂ O)									196.0252	C ₉ H ₁₀ NO ₄	1.5	
					10.5	164 (-CH ₄ O)												134 (-NO)
199				198	7.277	180 (-H ₂ O)	198.0411	C ₈ H ₈ NO ₅	1.36									
						180-152 (CO)									152-122 (NO)			
205				204	10.622	174 (-NO)	204.0310	C ₁₀ H ₆ NO ₄	3.57									
					11.225	187 (-OH)									157 (-NO)	129 (-CO)	2.1	
207				206	7.837	180 (-CH ₂) 180-152 (-CO)	206.0457	C ₁₀ H ₈ NO ₄	0.74									
208				207	7	163 (-CO ₂) 135 (-CO)	207.0397	C ₁₀ H ₇ O ₅	0.85									
					8.416	179 (-CO) 179-147 (-O ₂)									207.0303	1.71		
209				208	7.444	190 (-H ₂ O) 180 (-CO) 166 (-C ₂ H ₂ O)	208.0261	C ₉ H ₆ NO ₅	-4.37									
211	210	8.204	192 (-H ₂ O) 192-164 (-CO) 164-134 (-NO)	210.0409	C ₉ H ₈ NO ₅	0.63												
213	212	8.867	194 (-H ₂ O) 180 (-CH ₃ OH)	212.0568	C ₉ H ₁₀ NO ₅	1.43												
			180-162 (-H ₂ O) 180-152 (-CO) 152-122 (-NO)															

Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements						GC/Q-TOF-MS					Proposed structure
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁻ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
221				220	8.72 9.641	176 (-CO ₂) 145 (-HNO) 176 (-CO ₂) 146 (-NO)	220.0255 220.0253	C ₁₀ H ₆ NO ₅	1.47 0.48						
223				222	8.013	191 (-HNO) 174 (-H ₂ O+NO)	222.0403	C ₁₀ H ₈ NO ₅	2.31						
225				224	7.837 8.261 9.666	164 (-C ₂ H ₄ O ₂) 196 (-CO) 137 (-C ₃ H ₄ O ₃)	224.0567 224.0562 224.0201	C ₁₀ H ₁₀ NO ₅ C ₉ H ₆ NO ₆	1.25 0.99 0.21						
227				226	6.858 7.136	208 (-H ₂ O) 196 (-CH ₂ O) 194 (-CH ₂ O) 208-180 (-CO)	226.0358 226.0359	C ₉ H ₈ NO ₆	0.57 0.71						
234				233	8.689 11.301		233.0202 233.0199	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₅	0.73 2.09						No proposed structure
237				236	8.05	205 (-HNO) 190 (-CH ₂ O ₂)	236.0196	C ₁₀ H ₆ NO ₆	2.04						
239				238	8.896		238.0715	C ₁₁ H ₁₂ NO ₅	2.54						No proposed structure
241				240	8.689	208 (-CH ₂ O) 180 (-CO) 152 (-CO)	240.0515	C ₁₀ H ₁₀ NO ₆	0.77						
255				254	7.974		254.065	C ₁₁ H ₁₂ NO ₆	7.75						No proposed structure
258				257	5.83 6.92	159 (-H ₂ SO ₄)	257.0139 257.0125	C ₁₀ H ₉ O ₆ S	3.46 -2.81						

Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements						Proposed structure					
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	UPLC/ESI/Q-TOF-MS			GC/Q-TOF-MS								
				[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁻ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
274				273	5.79 6.20 6.46 6.70	175 (-H ₂ SO ₄)	273.0063 273.0073 273.0074 273.0091	C ₁₀ H ₉ O ₇ S	-1.11 -5.56 -5.55 -6.42						
276				275	5.35 5.80 6.03	193 (-H ₂ SO ₄)	275.0228 275.0231 275.0225	C ₁₀ H ₁₁ O ₇ S	3.24 8.37 2.31						
276				275	10.116	257 (-H ₂ O) 246 (-C ₂ H ₅)	275.0712	C ₁₈ H ₁₁ O ₃	0.56						No proposed structure
278				277	9.95	233 (-CO ₂) 205 (-CO) 177 (-CO)	277.0511	C ₁₇ H ₉ O ₄	1.73						
290				289	12.138	261 (-CO) 245 (-CO ₂)	289.0508	C ₁₈ H ₉ O ₄	0.34						
292				291	10.568	263 (-CO) 247 (-CO ₂) 219 (-CO)	291.0664	C ₁₈ H ₁₁ O ₄	0.28						
296				295	9.148	267 (-CO) 223 (-CO ₂) 195 (-CO)	295.062	C ₁₇ H ₁₁ O ₅	2.52						
304				303	11.062	275 (-CO) 261 (-C ₂ H ₂ O)	303.0659	C ₁₉ H ₁₁ O ₄	2.37						
306				305	10.652	261 (-CO ₂) 233 (-CO)	305.0451	C ₁₈ H ₉ O ₅	1.37						
308				307	9.671	265 (-C ₂ H ₂ O)	307.0607	C ₁₈ H ₁₁ O ₅	1.59						
311				310	11.265	292 (-O) 282 (-CO)	310.0719	C ₁₇ H ₁₂ NO ₅	0.76						
320				319	10.893	291 (-CO) 273 (-C ₂ H ₃ O)	319.0613	C ₁₉ H ₁₁ O ₅	0.2						
321				320	7.33 7.77	189 (-H ₂ SO ₄)	320.0082 320.0021	C ₁₀ H ₁₀ NO ₉ S	-4.11 -3.24						
322				321	10.007 10.683	305 (-O) 292 (-CHO) 277 (-CO ₂) 289 (-CH ₃ OH) 261 (-CO) 245 (-CO ₂)	321.0439 321.0754	NONE C ₁₉ H ₁₃ O ₅	0.20 4.44						No proposed structure

Tables S1 (continued)

Molecular Mass	Gas-phase measurements TOF-CIMS			Particulate phase measurements											
	Measured mass	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	UPLC/ESI/Q-TOF-MS						GC/Q-TOF-MS					
				[M - H] ⁻ ion (m/z)	Retention time on (min)	Major product [M - H] ⁻ ion (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	Retention time on GC (min)	Major product ion GC (m/z)	Measured mass	Q-TOFMS suggested formula	Error (ppm)	
324				323	10.407	291 (-O ₂) 279 (-CO ₂)	323.0563	C ₁₈ H ₁₁ O ₆	0.52						
332				331	10.746	303 (-CO) 287 (-CO ₂) 243 (-CO)	331.0605	C ₂₀ H ₁₁ O ₅	2.09						
333				332	9.671 10.223	315 (-OH) 288 (-CO ₂)	332.0676 332.0679	NONE							
334				333	9.437	315 (-H ₂ O) 289 (-CO ₂) 271 (-H ₂ O)	333.0768	C ₂₀ H ₁₃ O ₅	0.21						
338				337	9.882	277 (-C ₂ H ₄ O) 261 (-O) 233 (-CO)	337.0713	C ₁₉ H ₁₃ O ₆	1.43						
348				347	9.671	303 (-CO ₂) 275 (-CO) 268 (-OH)	347.0567	C ₂₀ H ₁₁ O ₆	1.85						
406				405	10.89	387 (-O)	405.1133	C ₂₇ H ₁₇ O ₄	0.06						
408				407	11.062	363 (-CO ₂) 345 (-H ₂ O)	407.0915	C ₂₆ H ₁₄ O ₅	2.37						
434				433	12.153	389 (-CO ₂) 345 (-CO ₂)	433.0708	C ₂₇ H ₁₃ O ₆	2.18						
445				444	12.025	426 (-H ₂ O) 400 (-CO ₂)	444.0869	NONE							
449				448	12.08	404 (-CO ₂)	448.0582	NONE							

No proposed structure

Synthèse

Partie IV. Synthèse

IV.1. Contexte de l'étude

L'aérosol atmosphérique constitue un mélange extrêmement complexe de composés chimiques, inorganiques et organiques, dont la composition pourra varier selon les sources d'émission et les transformations subies par l'aérosol lors du transport atmosphérique. Les particules constituant les aérosols présentent un impact climatique global à travers l'absorption et la réflexion du rayonnement solaire, mais aussi en jouant un rôle dans la formation des nuages. Elles ont de plus un impact important sur la santé de par leur taille (pour les plus fines), mais aussi leur composition chimique complexe présentant souvent un caractère toxique avéré. Parmi ces composés toxiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), représentent une large famille de composés chimiques ayant des propriétés cancérogènes et mutagènes (Kim *et al.*, 2013 ; IARC, 2010) et dont la mesure dans l'air ambiant est soumise à réglementation. Les HAP sont principalement émis dans l'atmosphère par des processus de combustion incomplète de la matière organique (Ravindra *et al.*, 2008). Du fait du large nombre de HAP et de leurs différentes propriétés physico-chimiques, ces composés n'auront pas les mêmes comportements et ne subiront pas les mêmes transformations dans l'atmosphère. Les HAP majoritairement présents en phase gazeuse (< 4 cycles aromatiques) ont récemment été identifiés comme des précurseurs de la formation d'aérosol organique secondaire (AOS), pouvant représenter une large source d'aérosols secondaires en zone urbaine (Chan *et al.*, 2009 ; Tkacik *et al.*, 2012). Leurs produits d'oxydation, de type oxygénés (OHAP) (aldéhydes, cétones, alcools...) et/ou nitrés (NHAP), sont formés suite à des processus d'oxydation des HAP en phases gazeuse et/ou particulaire. L'étude de ces composés est encore à ce jour peu documentée, malgré l'importance de leur caractère toxique (IARC, 2012 ; IARC, 2013). En effet, plusieurs études ont montré que ces composés apparaissent plus mutagènes que leur HAP parents, du fait qu'ils ne nécessitent pas d'activation enzymatique pour exprimer leur caractère mutagène dans l'organisme (Rosenkranz et Mermelstein, 1985 ; Durant *et al.*, 1996 ; Pedersen *et al.*, 2005 ; Jariyasopit *et al.*, 2014a, b). Parallèlement à la formation secondaire de ces composés oxydés, leurs émissions primaires (issues des processus de combustion) représentent la source majeure de leur présence dans l'atmosphère (Zielinska *et al.*, 2004 ; Rogge *et al.*, 1993a,b ; Huang *et al.*, 2013 ; Chen *et al.*, 2015). La connaissance de leurs concentrations, origines, propriétés et devenir dans l'atmosphère apparaît indispensable dans un contexte renouvelé de qualité de l'air.

Les objectifs de cette thèse sont d'identifier des composés marqueurs de processus primaires ou secondaires, permettant de mieux connaître et appréhender les sources de HAP oxydés dans l'atmosphère. Pour cela, deux méthodologies expérimentales différentes mais complémentaires ont été mises en œuvre. La première approche a consisté en la caractérisation exhaustive des

composés aromatiques polycycliques (CAP) sur un site de fond urbain. Cette étude, réalisée à partir de mesures effectuées sur une longue durée (1 an), a permis d'évaluer la concentration atmosphérique des CAP oxydés, de la comparer avec celle des HAP, mais aussi de caractériser leur comportement dans l'atmosphère pour enfin évaluer leur impact sur la santé. Cette étude a eu aussi pour objectifs d'évaluer l'importance de leurs sources primaires et secondaires et de proposer des marqueurs moléculaires associés. Cette méthodologie a été complétée par une étude de réactivité en chambre de simulation atmosphérique, en collaboration avec l'équipe de J.D. Surratt à l'UNC. Ce travail a porté dans un premier temps sur l'identification de nouveaux produits d'oxydation organosoufrés présents sur les aérosols formés suite à l'oxydation de HAP en phase gazeuse. L'identification de ces composés a permis de les envisager comme marqueurs moléculaires de formation d'AOS issus de la photooxydation des HAP. Une étude des propriétés radiatives de l'AOS à travers la formation de Brown Carbon a aussi été réalisée. L'étude de l'effet des différentes conditions expérimentales (type de particules utilisées, acidité et humidité relative), sur la formation de composés organosoufrés ainsi que sur les propriétés radiatives de l'aérosol, a ensuite conduit à réaliser une caractérisation chimique plus poussée de ce dernier.

IV.2. Etude sur le terrain

IV.2.1. Protocole expérimental

Des études de terrain ont été effectuées en collaboration et au sein de l'INERIS (Verneuil-en-Halatte). Une campagne de mesure a été réalisée sur le site de fond urbain de Grenoble-Les Frênes pendant une année complète (en 2013), avec des prélèvements atmosphériques effectués tous les 3 jours. Ce site fait partie du programme CARA du LCSQA, permettant de bénéficier d'une caractérisation physico-chimique fine de l'aérosol, mais aussi de nombreux polluants et indicateurs de sources (NO, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2,5}, EC/OC, anions/cations, lévoglucosan et ses isomères, métaux...). De plus, dans le cadre d'accords de recherche partenariale entre l'INERIS et le LGGE (Université Joseph Fourier) et le LCME (Université de Savoie Mont Blanc), d'autres composés spécifiques de sources de PM ont été quantifiés sur ce même site.

Grenoble représente un site particulier d'étude, car cette ville entourée par trois massifs montagneux est affectée en hiver par des phénomènes d'inversion thermique dus à la géomorphologie du site. Ces processus vont entraîner une stagnation des masses d'air et donc une accumulation des polluants dans la basse couche de l'atmosphère. Cette pollution hivernale a la particularité d'être principalement issue de l'utilisation du bois pour le chauffage domestique et représenterait 37 à 68 % de l'aérosol organique présent sur la fraction fine de l'aérosol (PM_{2,5}) (Favez *et al.*, 2010).

Dans le cadre de ce travail de thèse, les prélèvements atmosphériques des phases gazeuse et particulaire ont été effectués par Air Rhône-Alpes, dans le but d'analyser et de quantifier une large gamme de composés aromatiques polycycliques. En tout, 21 HAP, 27 OHAP et 32 NHAP ont été mesurés tout au long de l'année. Le protocole analytique utilisé a consisté en l'extraction sous fluide pressurisé, des CAP de la phase gazeuse et des HAP de la phase particulaire. L'extraction des OHAP et NHAP particulaires a quant à elle été effectuée en utilisant la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe), permettant de traiter un grand nombre d'échantillons en un temps limité. L'analyse des HAP a été effectuée par UPLC/UV-Fluorescence tandis que les OHAP et NHAP ont été analysés par GC/NICI/MS, après purification des échantillons. Dans un souci d'assurance qualité, les incertitudes inhérentes à la mesure des concentrations de ces composés dans l'air ambiant ont été calculées à l'aide de la méthode GUM (Macé *et al.*, 2010). Les incertitudes élargies ($k=2$) calculées pour les HAP se situent entre 12 et 44 % et entre 31 et 247 % pour les OHAP et NHAP.

IV.2.2. Concentrations annuelles et variabilité saisonnière des HAP, OHAP et NHAP

La liste des composés mesurés ainsi que les concentrations annuelles des CAP déterminées en phases gazeuse et particulaire sont présentées dans le Tableau IV.1. La moyenne annuelle de la somme des concentrations en HAP (dans les deux phases : $\Sigma_{21}\text{HAP}$) mesurées sur le site de fond urbain des Frênes est de 23,1 ng.m⁻³ (minimum : 0,6 ng.m⁻³ - maximum : 136,5 ng.m⁻³). Pour les OHAP et les autres composés oxygénés, la moyenne annuelle de $\Sigma_{27}\text{OHAP}$ est du même ordre de grandeur que celle observée pour les HAP parents et s'élève à 10,3 ng.m⁻³ (minimum : 0,2 ng.m⁻³ - maximum : 181,6 ng.m⁻³). Les concentrations des NHAP obtenues sont 50 à 100 fois moins importantes que celles des HAP et OHAP avec une moyenne égale à 224 pg.m⁻³ ($\Sigma_{32}\text{NHAP}$). De façon globale, les HAP représentent en concentration 70 % de l'ensemble des composés aromatiques polycycliques mesurés ($\text{CAP} = \Sigma_{21}\text{HAP} + \Sigma_{27}\text{OHAP} + \Sigma_{32}\text{NHAP}$). Les OHAP représentent 29 % de ce mélange tandis que les NHAP ne représentent que 1 %.

Tableau IV.1 : Concentrations moyennes annuelles des CAP (HAP, OHAP et NHAP) mesurées en 2013 sur le site de Grenoble-Les Frênes.

Composé	Phase gazeuse (G)	Phase particulaire (P)	G+P
<i>HAP (ng.m⁻³)</i>			
1-Méthylnaphtalène	0,24 (0,00 - 1,90)	0,02 (0,00 - 0,62)	0,26 (0,01 - 1,91)
2-Méthylnaphtalène	6,90 (0,00 - 48,54)	0,09 (0,01 - 3,58)	7,00 (0,01 - 48,55)
Acénaphthène	0,15 (0,00 - 0,97)	0,01 (0,00 - 0,21)	0,17 (0,01 - 1,09)
Fluorène	0,96 (0,00 - 5,77)	0,02 (0,01 - 0,57)	0,98 (0,01 - 5,78)
Phénanthrène	6,21 (0,00 - 30,56)	0,19 (0,03 - 5,56)	6,40 (0,07 - 31,00)
Anthracène	0,44 (0,00 - 4,00)	0,02 (0,01 - 0,48)	0,46 (0,01 - 4,05)
Fluoranthène	1,61 (0,00 - 6,61)	0,30 (0,03 - 2,60)	1,91 (0,04 - 8,62)
2-Méthylfluoranthène	0,05 (0,00 - 0,24)	0,03 (0,01 - 0,17)	0,08 (0,01 - 0,39)
Pyrène	1,20 (0,00 - 5,69)	0,30 (0,03 - 2,10)	1,50 (0,04 - 7,71)
Benz[a]anthracène	0,12 (0,00 - 1,99)	0,23 (0,01 - 2,38)	0,35 (0,01 - 2,66)
Chrysène	0,11 (0,00 - 0,61)	0,46 (0,03 - 4,55)	0,57 (0,04 - 5,07)
Rétène	0,11 (0,00 - 0,44)	0,12 (0,01 - 1,21)	0,23 (0,01 - 1,62)
Benzo[e]pyrène	0,02 (0,00 - 0,17)	0,43 (0,01 - 3,99)	0,45 (0,01 - 4,14)
Benzo[j]fluoranthène	0,00 (0,00 - 0,07)	0,31 (0,01 - 2,15)	0,32 (0,01 - 2,20)
Benzo[b]fluoranthène	0,01 (0,00 - 0,04)	0,58 (0,02 - 4,98)	0,59 (0,03 - 5,01)
Benzo[k]fluoranthène	0,00 (0,00 - 0,03)	0,22 (0,01 - 1,75)	0,22 (0,01 - 1,75)
Benzo[a]pyrène	0,00 (0,00 - 0,15)	0,42 (0,01 - 3,54)	0,42 (0,01 - 3,54)
Dibenz [a,h]anthracène	0,00 (0,00 - 0,00)	0,09 (0,01 - 0,80)	0,09 (0,01 - 0,80)
Benzo[g,h,i]perylene	0,00 (0,00 - 0,02)	0,44 (0,02 - 3,12)	0,45 (0,02 - 3,12)
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	0,00 (0,00 - 0,01)	0,52 (0,02 - 3,41)	0,53 (0,02 - 3,41)
Coronène	0,00 (0,00 - 0,01)	0,15 (0,01 - 0,86)	0,15 (0,01 - 0,86)
Σ₂₁HAP	18,1 (0,00 - 105,19)	4,96 (0,28 - 36,23)	23,11 (0,57 - 136,48)
<i>OHAP (pg.m⁻³)</i>			
Phtaldialdéhyde	66,8 (3,5 - 456,5) ^a	4,26 (0,5 - 27,3)	42,8 (0,6 - 458,7)
1,4-Naphtoquinone	201,9 (0,0 - 1159,3)	5,9 (0,0 - 40,7)	201,1 (0,0 - 1191,3)
1-Naphtaldéhyde	1364,1 (0,1 - 24482,0)	21,8 (0,0 - 174,9)	1341,5 (0,0 - 24607,0)
Anhydride phtalique	^{-b}	1325,1 (0,0 - 42380,3)	1325,1 (0,0 - 42380,3)
(E)-2-Formylcinnamaldéhyde	23,4 (0,0 - 459,4)	1,7 (0,0 - 18,2)	23,9 (0,0 - 467,6)
1,2-Naphtoquinone	593,9 (53,3 - 2911,7)	< LD	593,9 (53,3 - 2911,7)
1-Acénaphthénone	1198,3 (0,1 - 13418,1)	26,1 (0,1 - 472,4)	1185,4 (0,1 - 13831,8)
9-Fluorénone	1518,2 (0,0 - 13349,6)	33,1 (0,0 - 687,3)	1502,0 (0,0 - 14036,8)
Anhydride-1,2-naphtalique	^{-b}	552,0 (0,0 - 23529,4)	552,0 (0,0 - 23529,4)
Biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	26,8 (0,0 - 136,6)	^{-b}	26,8 (0,0 - 136,6)
Xanthone	71,2 (5,4 - 667,4)	16,0 (0,4 - 353,4)	81,0 (0,4 - 922,7)
Acénaphthènequinone	7,2 (0,1 - 2,8)	13,8 (0,3 - 267,7)	20,0 (0,4 - 310,9)
6H-Dibenzo[b,d]pyrène-6-one	192,7 (15,4 - 1221,9)	95,4 (1,1 - 2268,3)	246,6 (1,1 - 3230,5)
9,10-Antraquinone	201,7 (0,0 - 1117,7)	246,5 (0,0 - 4179,9)	441,7 (3,0 - 5082,7)
Anhydride-1,8-naphtalique	201,9 (0,0 - 1284,7)	1098,5 (0,0 - 34096,3)	1293,8 (0,0 - 34295,9)
1,4-Antraquinone	3,2 (1,1 - 6,3)	15,2 (0,1 - 415,4)	15,5 (0,1 - 416,5)
2-Méthylantraquinone	9,6 (0,1 - 79,0)	105,8 (0,8 - 2389,2)	115,1 (1,7 - 2435,8)
9-Phénanthrèncarboxaldéhyde	7,2 (0,1 - 39,4)	17,2 (0,0 - 668,5)	24,1 (0,3 - 699,0)
9,10-Phénanthrènequinone	3,1 (2,3 - 5,1)	36,9 (0,0 - 378,6)	37,0 (0,0 - 378,6)
2-Nitro-9-fluorénone	1,4 (0,1 - 6,1)	2,5 (0,1 - 69,8)	2,9 (0,1 - 70,1)
Benzo[a]fluorénone	8,2 (0,0 - 63,0)	166,2 (1,2 - 4670,5)	174,1 (1,7 - 4682,8)
Benzo[b]fluorénone	1,8 (0,1 - 8,6)	279,8 (3,8 - 5708,7)	280,6 (3,9 - 5708,7)
Benzanthrone	<LD	760,1 (4,3 - 14208,2)	760,1 (4,3 - 14208,2)
1-Pyrèncarboxaldéhyde	0,7 (0,1 - 7,1)	45,4 (0,2 - 1258,6)	45,8 (0,4 - 1258,6)
Acéanthrènequinone	4,5 (0,5 - 13,9)	25,5 (0,3 - 557,5)	25,8 (0,3 - 557,5)
Benz[a]anthracène-7,12-dione	1,1 (0,1 - 6,8)	140,4 (2,9 - 2511,5)	141,2 (3,6 - 2511,5)
1,4-Chrysènequinone	<LD	^{-b}	^{-b}
Σ₂₇OHAP	5465,1 (8,9 - 41880,5)	5011,0 (128,9 - 140757,0)	10298,4 (236,2 - 182637,5)

^a Moyenne (min – max)

^b Non quantifié

LD : Limite de détection

Tableau IV.1 (suite)

Composé	Phase gazeuse (G)	Phase particulaire (P)	G+P
	NHAP (pg.m ⁻³)		
1-Nitronaphtalène	23,8 (0,0 - 92,3) ^a	0,5 (0,0 - 2,9)	23,5 (0,1 - 93,6)
2-Méthyl-1-Nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-Nitronaphtalène	4,2 (0,0 - 24,5)	0,1 (0,0 - 1,0)	4,2 (0,0 - 25,4)
2-Nitronaphtalène	17,7 (0,0 - 57,1)	0,4 (0,0 - 1,7)	17,5 (0,0 - 57,8)
2-Méthyl-4-Nitronaphtalène	2,9 (0,0 - 12,6)	0,2 (0,0 - 0,6)	3,0 (0,0 - 12,8)
1-Méthyl-4-Nitronaphtalène	8,8 (0,7 - 24,9)	0,3 (0,1 - 1,7)	8,7 (0,1 - 25,4)
1-Méthyl-6-Nitronaphtalène	2,7 (0,1 - 8,0)	0,2 (0,1 - 0,9)	2,7 (0,1 - 8,3)
1,5-Dinitronaphtalène	^b	0,7 (0,0 - 4,9)	0,7 (0,0 - 4,9)
2-Nitrobiphényle	0,8 (0,0 - 2,97)	<LD	0,8 (0,0 - 2,9)
3-Nitrobiphényle	17,6 (0,6 - 108,9)	<LD	17,6 (0,6 - 108,9)
3-Nitrodibenzofurane	1,3 (0,2 - 3,6)	3,9 (0,2 - 19,4)	3,1 (0,2 - 19,4)
5-Nitroacénaphène	4,7 (0,1 - 26,3)	4,0 (0,0 - 38,0)	7,5 (0,2 - 64,2)
2-Nitrofluorène	0,3 (0,0 - 1,9)	<LD	0,3 (0,0 - 1,9)
9-Nitroanthracène	22,2 (0,2 - 176,4)	38,7 (0,0 - 429,6)	59,8 (0,2 - 498,5)
9-Nitrophénanthrène	0,4 (0,0 - 1,3)	0,4 (0,0 - 2,8)	0,6 (0,0 - 2,9)
2-Nitrodibenzothiophène	1,0 (0,1 - 1,7)	1,2 (0,0 - 18,7)	1,2 (0,0 - 18,7)
3-Nitrophénanthrène	1,9 (0,1 - 7,7)	1,4 (0,0 - 6,1)	3,0 (0,1 - 11,9)
2-Nitroanthracène	<LD	1,3 (0,1 - 9,6)	1,3 (0,1 - 9,6)
9-Méthyl-10-nitroanthracène	0,6 (0,2 - 1,0)	3,7 (0,0 - 54,5)	3,7 (0,0 - 54,5)
2-Nitrofluoranthène + 3-Nitrofluoranthène	2,6 (0,1 - 8,1)	41,9 (1,2 - 260,0)	42,5 (1,2 - 260,0)
4-Nitropyrene	<LD	0,4 (0,0 - 2,1)	0,3 (0,0 - 2,1)
1-Nitropyrene	<LD	6,8 (0,4 - 45,6)	6,9 (0,4 - 45,6)
2-Nitropyrene	<LD	7,2 (0,4 - 31,3)	7,2 (0,4 - 31,3)
7-Nitrobenz[a]anthracène	<LD	15,4 (0,1 - 80,7)	15,4 (0,1 - 80,7)
6-Nitrochrysène	<LD	0,3 (0,0 - 1,4)	0,2 (0,0 - 1,4)
1,3-Dinitropyrene	<LD	0,3 (0,2 - 1,0)	0,3 (0,2 - 1,0)
1,6-Dinitropyrene	<LD	0,4 (0,1 - 6,0)	0,4 (0,1 - 6,0)
1,8-Dinitropyrene	<LD	0,3 (0,1 - 1,4)	0,3 (0,1 - 1,4)
1-Nitrobenzo[e]pyrène	<LD	0,5 (0,0 - 3,1)	0,5 (0,0 - 3,1)
6-Nitrobenzo[a]pyrène	<LD	0,6 (0,0 - 2,1)	0,6 (0,0 - 2,1)
3-Nitrobenzo[e]pyrène	<LD	2,0 (0,2 - 9,0)	2,0 (0,2 - 9,0)
Σ₃₂NHAP	106,4 (0,0 - 365,0)	121,0 (1,9 - 862,2)	223,9 (5,8 - 1227,2)

^a Moyenne (min – max)^b Non quantifié

LD : Limite de détection

L'évolution annuelle des concentrations en HAP, OHAP et NHAP, proposée Figure IV.1, présente une forte variabilité saisonnière. En période « froide » (du 1^{er} janvier au 10 avril et du 1^{er} octobre au 31 décembre), la somme des moyennes des concentrations pour les HAP était 7 fois supérieure à celle mesurée en période « chaude » (du 11 avril au 30 septembre), 6 fois plus importantes pour les OHAP et 5 fois plus importantes pour les NHAP.

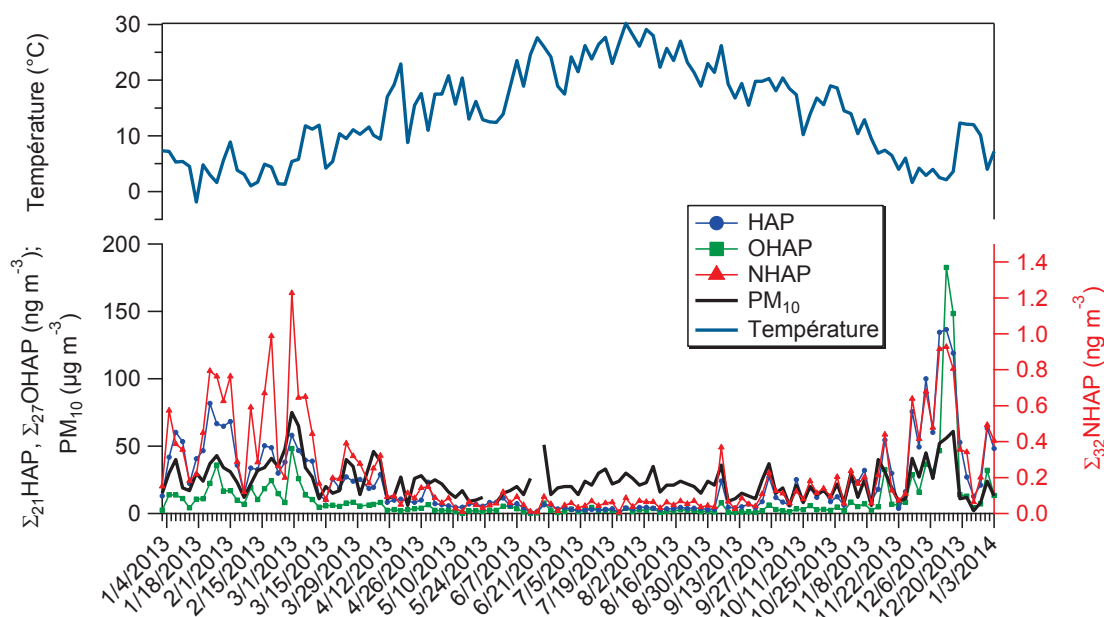


Figure IV.1: Evolution annuelle des concentrations atmosphériques de $\Sigma_{21}\text{HAP}$, $\Sigma_{27}\text{OHAP}$, $\Sigma_{32}\text{NHAP}$ et PM_{10} observée en 2013 sur le site de fond urbain de Grenoble – Les Frênes.

Cette variabilité saisonnière peut être expliquée par l'augmentation des émissions des CAP en période hivernale, notamment lors du déploiement du chauffage. En effet, la première source d'émission des HAP en France est dominée par le secteur résidentiel (Secten, 2014). De plus, la ville est affectée en hiver par des processus de formation de couche d'inversion thermique entraînant une stratification de l'atmosphère et une accumulation importante des polluants en fond de vallée. Ce phénomène a notamment été étudié et mis en évidence au cours du programme POVA dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne (Marchand *et al.*, 2004 ; Albinet *et al.*, 2008 a, b). En été, la diminution des émissions primaires de ces composés (à travers la diminution des activités de chauffage), ainsi que l'augmentation de l'activité photochimique entraîne une diminution des concentrations des CAP en phases gazeuse et particulaire. En période « froide », les concentrations en PM_{10} et en CAP semblent bien corrélées ($r = 0,50$ pour les HAP, $0,72$ pour les OHAP et $0,65$ pour les NHAP) alors que pendant la période « chaude », cette tendance n'est pas observée ($r = 0,01$ pour les HAP, $0,25$ pour les OHAP et $0,11$ pour les NHAP). Cette corrélation pourrait indiquer une origine commune à ces émissions pendant la période « froide », mais peut aussi être causée par l'impact des inversions thermiques, entraînant la même variation dans les concentrations des composés mesurés en période hivernale.

IV.2.3. Répartition gaz/particule des HAP, OHAP et NHAP

L'étude du partage des composés entre les phases gazeuse et particulaire a permis d'appréhender les différences de répartition selon les composés considérés, mais aussi selon la période de l'année, en comparaison directe avec les HAP. De façon générale, l'association des

HAP, NHAP et OHAP avec la phase particulaire est en lien avec leur masse molaire, comme présenté sur la Figure IV.2. Ainsi, les HAP ayant une masse molaire inférieure à 202 g.mol⁻¹ sont majoritairement présents en phase gazeuse (> 80 %, du 1-méthylnaphtalène au pyrène) (Figure IV.2). A l'inverse, les HAP ayant une masse molaire supérieure ou égale à 252 g.mol⁻¹ sont majoritairement associés à la phase particulaire (> 95 %, du benzo[b]fluoranthène au coronène), avec pour exception les benzo[e]pyrène et benzo[j]fluoranthène. Les OHAP ayant une masse moléculaire supérieure à 180 g.mol⁻¹ sont majoritairement présents en phase gazeuse (> 90 %, du phthalaldéhyde à la 9-fluorénone) et les OHAP ayant une masse molaire supérieure à 198 g.mol⁻¹ sont majoritairement présents en phase particulaire (> 80 %, de la 1,4-anthraquinone à la benz[a]anthracène-7,12-dione) (Figure IV.2). Les composés intermédiaires sont partagés entre les deux phases (de l'acénaphthènequinone à la 9,10-anthraquinone). Les NHAP de masse molaire inférieure à 211 g.mol⁻¹ sont essentiellement présents en phase gazeuse (≈ 90 %, du 1-nitronaphtalène au 2-nitrofluorène avec pour exception le 5-nitroacénaphthène, ≈ 50 %), alors que les composés de masse molaire supérieure à 225 g.mol⁻¹ sont majoritairement présents en phase particulaire (> 80 %, du 2-nitro-9-fluorénone au 3-nitrobenzo[e]pyrène]. Enfin, les composés intermédiaires sont partagés entre les deux phases (9-nitroanthracène, 9- et 3-nitrophénanthrène).

De façon logique et comme pour les HAP, les résultats montrent que la répartition des OHAP et NHAP entre les phases gazeuse et particulaire est en lien avec leurs masses molaires et leurs pressions de vapeur saturante. Ce partage dépend de ce fait aussi des conditions climatiques. En période « chaude » (température moyenne : 21 °C), l'équilibre est donc déplacé vers la phase gazeuse tandis qu'en période « froide » (température moyenne : 8 °C), celui-ci est déplacé vers la phase particulaire. La différence entre ces périodes est majoritairement marquée pour les composés semi-volatils. Dans cette étude, ceci concerne les composés de masse molaire comprise entre 202 et 252 g.mol⁻¹ pour les HAP, 182 et 247 g.mol⁻¹ pour les OHAP et NHAP. Le coefficient de partage de ces composés a été calculé à l'aide de l'équation suivante (Yamakasi *et al.*, 1982)

$$\text{Eq. IV.1} \quad K_p = (C_p/\text{TSP})/C_g$$

Avec TSP la concentration en particule (µg.m⁻³), et C_p et C_g les concentrations respectives des composés en phases particulaire et gazeuse.

Ce coefficient est apparu être dépendant de la température, par exemple, pour le benzo[k]fluoranthène, le 9-phénanthrèncarboxaldéhyde et le 9-nitroanthracène (Figure IV.3). Ce coefficient de partage affiche comme attendu une dépendance négative en température. Une étude plus poussée de la dépendance en température de cette répartition sera réalisée en collaboration avec Gerhard Lammel du Max Planck Institute de Mainz.

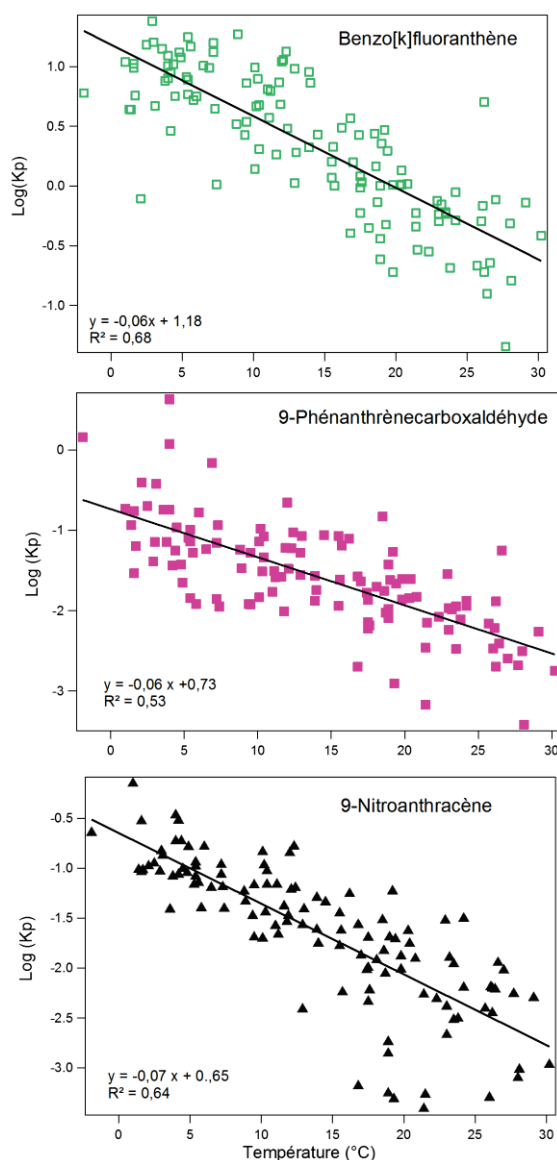


Figure IV.3 : $\text{Log}(K_p)$ du benzo[k]fluoranthène, 9-phénanthrèncarboxaldéhyde et 9-nitroanthracène sur l'ensemble de l'année ($n=123$) en fonction de la température ambiante mesurée sur le site de fond urbain de Grenoble-Les Frères.

IV.2.4. Sources des OHAP et NHAP

Une deuxième partie de ce travail de thèse a consisté à étudier l'évolution des concentrations des OHAP et NHAP pendant un an, afin de mieux appréhender et évaluer l'origine de leurs sources primaires et secondaires dans l'atmosphère mais aussi de proposer des molécules marqueurs de ces sources. Dans ce but, le rapport [2-nitrofluoranthène]/[1-nitropyrene] est couramment utilisé (Ciccioli *et al.*, 1996 ; Marino *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007, 2008a ; Ringuet *et al.*, 2012a,c ; Bandowe *et al.*, 2014 ; Huang *et al.*, 2014 ; Wang *et al.*, 2014). Le 2-nitrofluoranthène est un composé considéré comme étant uniquement d'origine secondaire, formé par l'oxydation en phase gazeuse du fluoranthène par le radical OH le jour et par le radical NO_3 la

nuit. Le 1-nitropyrrène est quant à lui principalement émis dans l'atmosphère par des processus de combustion et plus particulièrement par les émissions des moteurs Diesel (Paputa-Peck *et al.*, 1983 ; Atkinson *et al.*, 1990 ; Hayakawa *et al.*, 2000). Bien que la formation du 1-nitropyrrène par des processus de réactivité hétérogène ait été recensée dans plusieurs travaux, la contribution de cette source secondaire est considérée comme négligeable (en termes de concentration) par rapport aux émissions primaires (Carrara *et al.*, 2010 ; Miet *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2011a ; Liu *et al.*, 2012 ; Wang *et al.*, 1999 ; Ringuet *et al.*, 2012b). En supposant que la vitesse de dégradation par photolyse de ces deux composés dans l'atmosphère soit similaire (Fan *et al.*, 1996), un ratio 2-nitrofluoranthène/1-nitropyrrène supérieur à 5 indique une prédominance des processus secondaires sur les émissions primaires. Dans le cadre de cette étude, la séparation chromatographique du 2-nitrofluoranthène et d'un de ces isomères, le 3-nitrofluoranthène n'a pas pu être effectuée, aussi seule la somme des concentrations de ces deux composés est présentée dans ce rapport. Cependant, certaines études précédentes ont montré que le 3-nitrofluoranthène est systématiquement moins abondant dans l'air ambiant que le 2-nitrofluoranthène, nous permettant ainsi d'utiliser ce rapport avec quelques précautions (Bamford et Baker, 2003 ; Zielinska *et al.*, 1989). La Figure IV.4 suivante présente l'évolution du rapport $[(2+3)\text{-NFI}]/[1\text{-NP}]$, déterminé pendant l'année 2013.

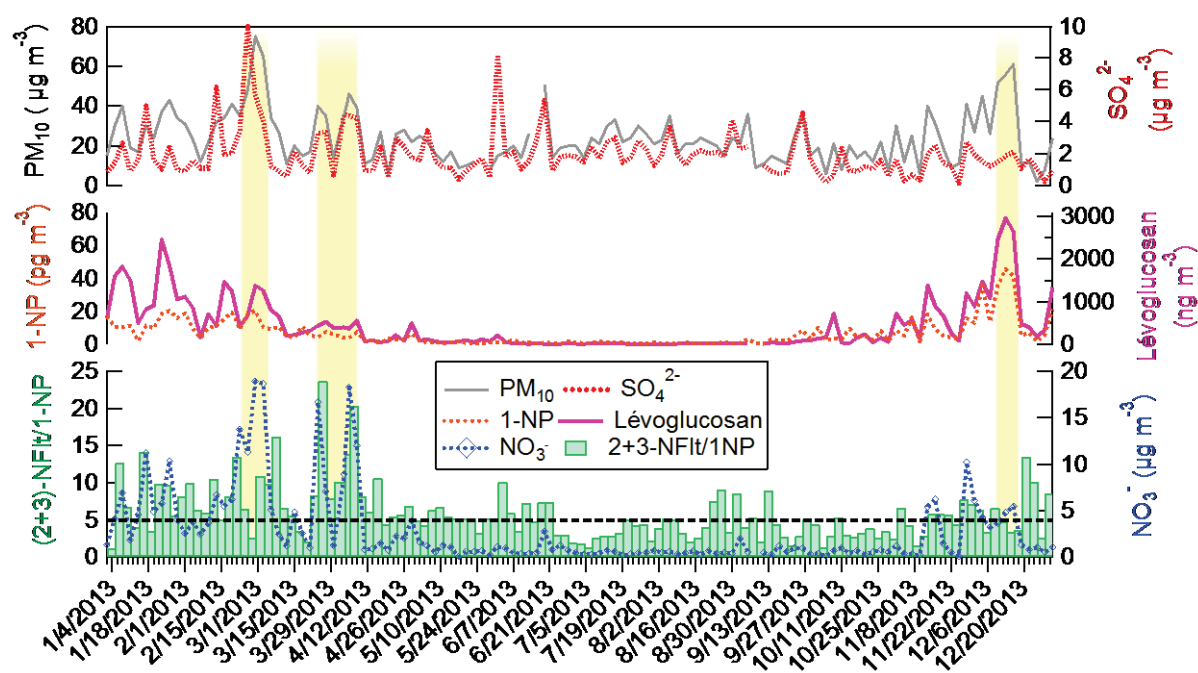


Figure IV.4: Evolution temporelle du rapport $[(2+3)\text{-nitrofluoranthène}]/[1\text{-nitropyrrène}]$ avec les concentrations en PM_{10} , NO_3^- , SO_4^{2-} , levoglucosan et 1-nitropyrrène sur le site de fond urbain de Grenoble-Les Frênes pour l'année 2013.

La valeur moyenne annuelle de ce rapport est de 6,3, indiquant une prédominance probable des processus de formation secondaire des NHAP sur ce site. La période de fin d'hiver et de début de printemps (du 24 mars au 8 avril) est fortement marquée par des processus secondaires importants avec un ratio parfois supérieur à 20. Ce résultat est surprenant car les études précédentes rapportaient jusqu'ici des valeurs supérieures à 5 uniquement en été, traduisant la prédominance des processus secondaires pendant cette saison et de facto la prépondérance des processus primaires l'hiver. Seules quelques études ont reporté une mesure élevée de ce ratio l'hiver (Albinet *et al.*, 2008a ; Lin *et al.*, 2015a). Lin *et al.* (2015a) a mis en évidence sur un site urbain en Chine, que le ratio [2-nitrofluoranthène]/[1-nitropyrene] était supérieur à 5 en hiver et peu différent des valeurs mesurées en été. Dans le cadre de notre étude, notons que le 24 mars et le 5 avril sont les deux jours les plus marqués par l'augmentation de ce ratio, mais aussi marqués par une augmentation des concentrations en nitrate indiquant notamment la présence de processus secondaires (Figure IV.4). Lors de cette période, située en fin d'hiver et au début du printemps, la présence concomitante de fortes émissions de CAP couplées au démarrage de l'activité photochimique permettrait alors de favoriser l'établissement de processus secondaires dans l'atmosphère. La corrélation entre le ratio [(2+3)-NFI]/[1-NP] avec NO_3^- est de 0,75 pendant cette période, qui apparaît comme singulière puisque aucune autre corrélation entre ces deux facteurs n'est reportée pour le reste de l'année. Par exemple, lors d'un pic de pollution aux PM_{10} (concentrations en $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g.m}^{-3}$ pendant au moins 3 jours consécutifs) du 25 février au 05 mars, le ratio [(2+3)-nitrofluoranthène]/[1-nitropyrene] et NO_3^- ne corrélaient pas ($r=-0.3$). Cependant, pendant cette dernière période une forte corrélation entre NO_3^- et le lévoglucosan indique que l'augmentation de ces concentrations est probablement liée aux émissions de la combustion de biomasse.

En été, le ratio [2-NFI]/[1-NP] a été aussi mesuré comme supérieur à 5 lors de certaines périodes, indiquant la prédominance de la formation secondaire des NHAP dans l'atmosphère et parfois cette augmentation a été concomitante avec l'augmentation de la concentration en sulfate.

IV.2.4.1. Période « froide » : influence des émissions primaires et présence de processus secondaires

La période « froide » est fortement marquée par les émissions primaires des HAP, notamment dues au chauffage résidentiel, qui représente la plus grande source de HAP atmosphériques en France (Secten, 2014). En 2013, cette période hivernale a aussi été marquée par des épisodes de fortes pollution en PM_{10} , avec une première période d'augmentation de leurs concentrations au début de l'année (du 25 février au 08 avril) et une seconde période présente en fin d'année (du 09 décembre au 19 décembre) (Figure IV.5).

La première période de pollution particulaire du début d'année peut être découpée en deux périodes influencées par différents processus. La première période s'étendant du 25 février au 5

mars, a été marquée par l'augmentation des concentrations de tous les composés primaires comme le lévoglucosan, NO, les HAP et le 1-nitropyrene, indiquant une forte influence des émissions primaires lors de cette période. Certains OHAP et NHAP ont aussi été mesurés en plus grande abondance lors de cette période et parmi eux, certains ont atteint leur valeur maximale annuelle de concentrations. C'est le cas pour : 1-naphthaldéhyde, 1,4-naphthoquinone, 9-nitroanthracène, 2-nitroanthracène, 5-nitroacénaphthène et 7-nitrobenz[a]anthracène. Ces composés sont connus pour être à la fois des composés primaires émis par diverses sources de combustion (Zielinska *et al.*, 2004 ; Karavalakis *et al.*, 2010, 2011a, b ; Huang *et al.*, 2013 ; Chen *et al.*, 2015) mais aussi des composés secondaires formés à partir de processus photochimiques (Sasaki *et al.*, 1997 ; Zhang *et al.*, 2011a ; Atkinson et Arey, 1994 ; Arey *et al.*, 1989 ; Sauret-Szczepanski et Lane, 2004). Au cours de cette période fortement marquée par les processus d'émission primaire, la mesure du ratio [(2+3)-NFI]/[1-NP] atteignant une valeur de 11 indique aussi la présence de processus secondaires.

Au cours du début de l'année, une autre période semble moins influencée par les processus primaires. Cette période correspond à celle ayant eu lieu entre le 24 mars et le 08 avril, marquée par une augmentation des concentrations en PM₁₀, PM_{2,5}, NO₃⁻, SO₄²⁻ du ratio [(2+3)-NFI]/[1-NP] mais aussi l'augmentation de la concentration en (E)-2-formylcinnamaldéhyde (Figures IV.4 et IV.5). L'augmentation simultanée des concentrations en NO₃⁻ et SO₄²⁻, deux ions inorganiques secondaires, ainsi que du rapport [(2+3)-NFI]/[1-NP] indique clairement la prédominance de processus secondaires lors de cette période hivernale. De plus, l'augmentation des concentrations en (E)-2-formylcinnamaldéhyde, qui est le produit de première génération le plus abondant lors de l'oxydation du naphthalène (Sasaki *et al.*, 1997), et qui n'a encore jamais, à notre connaissance, été mesuré directement à l'émission confirme bien la dominance des processus secondaires lors de cette période hivernale.

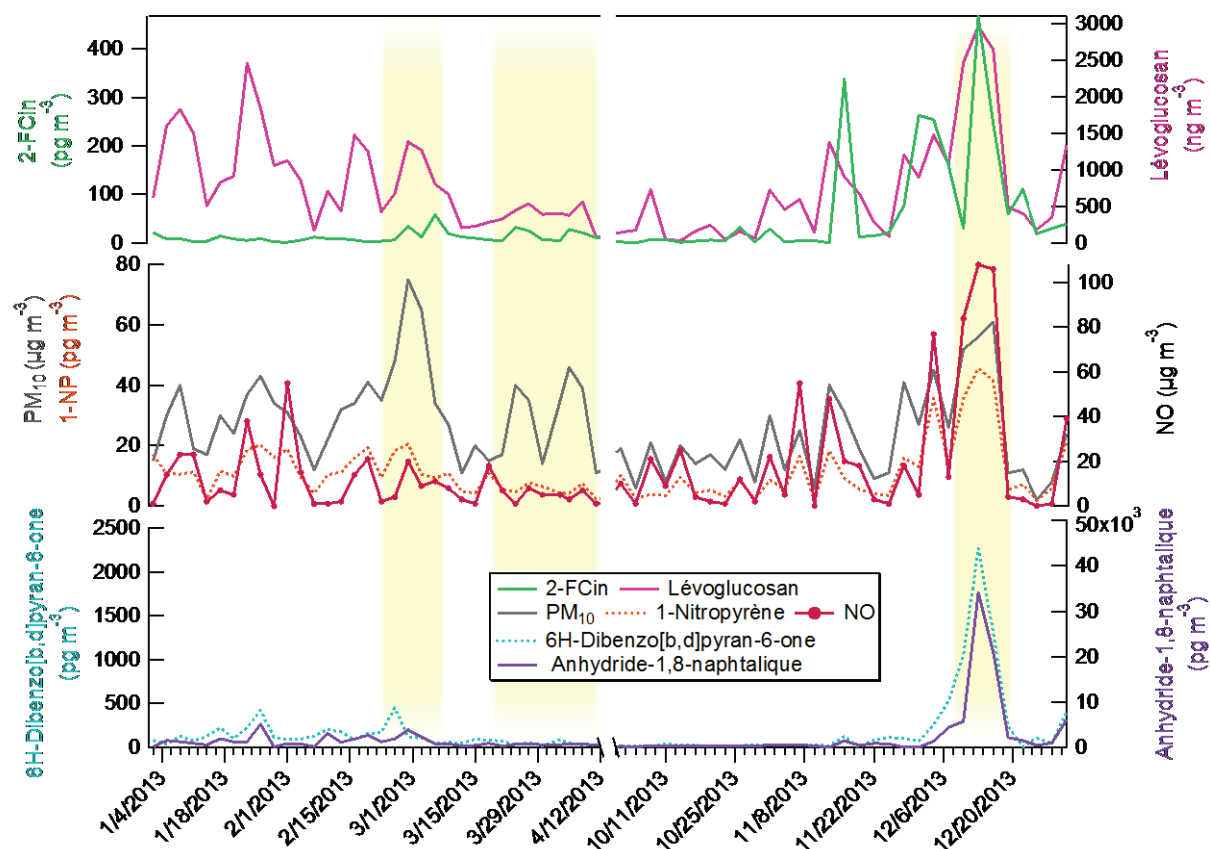


Figure IV.5 : Concentrations des (E)-2-formylcinnamaldéhyde (2-FCIn) (G+P), 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (G+P) et anhydride-1,8-naphtalique (G+P) avec les concentrations en lévoglucosan, NO, 1-nitropyrene (G+P) et PM₁₀ sur le site de fond urbain de Grenoble-Les Frères pendant la période « froide » de l'année 2013.

Au cours de cette année 2013, un des épisodes de pollution aux PM₁₀ les plus remarquables s'est déroulé pendant le mois de décembre, avec des valeurs de concentrations massiques en PM₁₀ atteignant 52 à 61 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (du 9 au 19 décembre) (Figures IV.4 et IV.5). Cette période de pollution intense sur Grenoble a aussi été caractérisée par des vents faibles (< 5 km/h), associés à des phénomènes d'inversion thermique, entraînant une stagnation des masses d'air et une accumulation des polluants dans la vallée. Cet épisode de pollution a notamment été marqué par des valeurs maximales annuelles atteintes pour certains polluants primaires comme NO (110 $\mu\text{g.m}^{-3}$), EC (7.80 $\mu\text{g.m}^{-3}$), le lévoglucosan (2963 ng.m^{-3}), le 1-nitropyrene (46 pg.m^{-3}) et certains HAP. Pendant cette période certains OPAH et NHAP ont atteint leur concentration maximale annuelle (Figure IV.5). Au cours de cette période de pollution, les concentrations de certains composés et plus particulièrement des OHAP ont fortement augmenté, atteignant des concentrations en moyenne 18 fois supérieures à leur concentration moyenne annuelle. Ces augmentations de concentrations n'étaient que de 4 ou 7 fois plus importantes respectivement, pour les NHAP et HAP. De plus, au cours de cet épisode de pollution $\Sigma_{27}\text{OHAP}$ (183 ng.m^{-3}) a été mesurée comme étant supérieure à $\Sigma_{21}\text{OHAP}$ (136 ng.m^{-3}). Les concentrations de certains composés étaient 11 à

43 fois plus importantes que leur moyenne annuelle pour les composés suivants : anhydride phtalique, (E)-2-formylcinnamaldéhyde, 1-acénaphthénone, anhydride-1,2-naphtalique, xanthone, acénaphthènequinone, 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, 9,10-anthraquinone, anhydride-1,2-naphtalique, 1,4-anthraquinone, 2-méthylantraquinone, 9-phénanthrèncarboxaldéhyde, 2-nitro-9-fluorénone, benzo[a]fluorénone, benzo[b]fluorénone, benzanthrone, 1-pyrèncarboxaldéhyde, acéanthrènequinone, benz[a]anthracène-7,12-dione et 9-méthyl-10-nitroanthracène (Figure IV.5). L'augmentation de la concentration de ces composés pourrait être expliquée par la présence de processus secondaires simultanément aux émissions primaires, entraînant la formation de ces composés et affectant plus particulièrement les OHAP. Ces processus secondaires semblent moins affecter la formation des composés nitrés et ceci est cohérent avec le ratio [(2+3)-NFI]/[1-NP] de 3,9 lors de cette période, indiquant une source plutôt primaire des composés nitrés dans l'atmosphère (Figure IV.4).

L'occurrence de processus de chimie secondaire pendant cette période peut être renforcée par la mesure de certains composés marqueurs. Ainsi, la caractérisation du (E)-2-formylcinnamaldéhyde pendant cette période a montré que ce composé y atteint sa concentration maximale annuelle (égale à 468 pg.m^{-3}). La photooxydation du naphtalène conduit à la formation du (E)-2-formylcinnamaldéhyde, notamment à travers les voies réactionnelles de type $\text{RO}_2 + \text{NO}$ et conduit ensuite à la formation de phtaldialdéhyde et d'anhydride phtalique (Nishino *et al.*, 2012; Chan *et al.*, 2009). La présence de ce composé lors de cette période, pourrait indiquer l'importance des processus secondaires en complément des émissions primaires. L'évolution des concentrations de ces trois composés est présentée dans la Figure IV.6 ci-dessous.

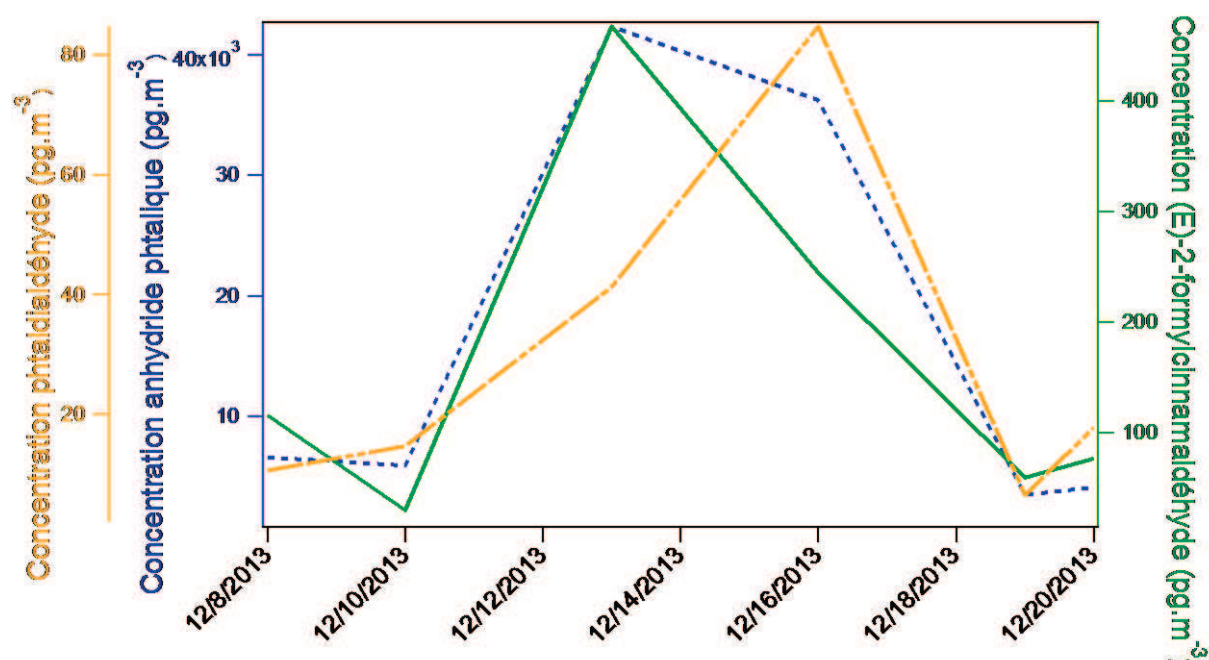


Figure IV.6 : Concentrations de (E)-2-formylcinnamaldéhyde, de phtaldialdéhyde et de l'anhydride phtalique, mesurées en phases gazeuse et particulaire lors de l'épisode de pollution de décembre 2013 aux PM_{10} (du 09/12 au 19/12) sur le site de Grenoble-les Frênes.

Les concentrations en (E)-2-formylcinnamaldéhyde et en anhydride phtalique augmentent à partir du 10 décembre pour atteindre leur maximum le 13 décembre, montrant la coexistence d'émissions primaires et de processus secondaires. Si l'on considère qu'il y a peu d'échange de masses d'air pendant cette période, on observe que la concentration de (E)-2-formylcinnamaldéhyde diminue le 16 décembre. La concentration en phtaldialdéhyde, produit d'oxydation du (E)-2-formylcinnamaldéhyde, augmente et atteint son maximum le 16 décembre, ce qui peut caractériser des processus de chimie secondaires. De plus, le phtaldialdéhyde peut aussi être issu de la dégradation d'autres HAP comme les méthylnaphtalènes ou encore les composés monoaromatiques, comme par exemple lors de la photooxydation du tolualdéhyde, qui peut être primaire mais aussi issu de l'oxydation du xylène (Clifford *et al.*, 2011).

Le caractère à la fois primaire et secondaire des OHAP et NHAP compliquent la détermination des sources prédominantes de ces composés puisque ces processus se font conjointement dans l'atmosphère.

IV.2.4.2. Période « chaude » : impact de la photooxydation et identification de marqueurs de processus secondaires

L'étude du ratio des composés OHAP et NHAP sur les concentrations en 1-nitropyrrène, NHAP connu pour être uniquement primaire a été effectuée (Figure IV.7). Une contribution plus importante de ce rapport pendant la période « chaude », c'est-à-dire la période la plus marquée par les processus photochimiques a été reportée pour certains composés que sont : 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (6H-DPone/1-NP), anhydride-1,8-naphtalique (1,8NA/1-NP), 5-nitroacénaphthène (5Nace/1-NP), 3-nitrophénanthrène (3-NPhe/1-NP), biphenyl-2,2-dicarboxaldéhyde (Biph 2,2'/1-NP), phtaldialdéhyde, 1,4-naphtoquinone, 1,2-naphtoquinone et 9,10-anthraquinone (Figure IV.7). Cette tendance contraste avec les ratios calculés pour certains composés issus des émissions primaires comme l'indéno[1,2,3-cd]pyrrène (In[1,2,3-cd]P/1-NP) et le benzo[a]fluorénone (BaFone/1-NP).

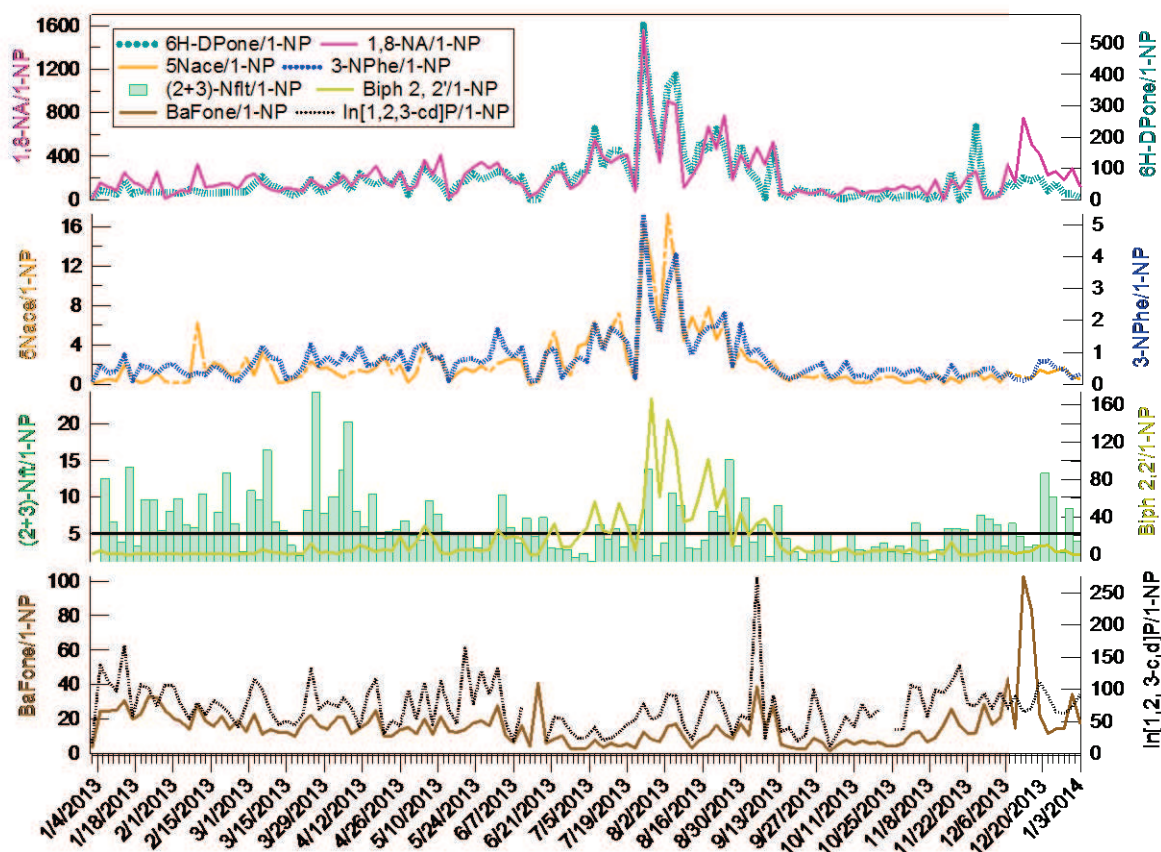


Figure IV.7 : Ratio annuel sur les concentrations en 1-nitropyrène des 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (G+P, 6H-DPone/1-NP), anhydride-1,8-naphtalique (G+P, 1,8NA/1-NP), 5-nitroacénaphthène (G+P, 5Nace/1-NP), 3-nitrophénanthrène (G+P, 3-NPhe/1-NP), biphényl-2,2-dicarboxaldéhyde (G, Biph 2,2'/1-NP), (2+3)-nitrofluoranthène (G+P, (2+3)-Nflit/1-NP), benzo[a]fluorénone (G+P, BaFone/1-NP), indéno[1,2,3-cd]pyrène (G+P, In[1,2,3-cd]P/1NP) sur le site de Grenoble-Les Frênes.

Tous ces composés sont connus pour être à la fois des composés primaires (Fine *et al.*, 2001 ; Fine *et al.*, 2002 ; Fitzpatrick *et al.*, 2007 ; Nalin *et al.*, 2016 ; Bayona *et al.*, 1988 ; Zielinska *et al.*, 2004) et secondaires (Zhang *et al.*, 2011a; Reisen et Arey, 2002 ; Lee et Lane, 2009 ; Lee et Lane, 2010 ; Zhang *et al.*, 2013 ; Perraudin *et al.*, 2007) à l'exception du phtaldialdéhyde et du 2,2'-biphényl-dicarboxaldéhyde qui n'ont à notre connaissance jamais été mesurés à l'émission. Le calcul de ce ratio indique la plus grande abondance de ces composés par rapport aux émissions primaires lors de la période « chaude » marquée par l'augmentation de la photochimie. L'augmentation des concentrations de ces composés simultanément avec une augmentation des concentrations en SO_4^{2-} et du rapport [(2+3)-Nflit]/[1-NP] confirme bien l'origine secondaire des composés identifiés. Ces composés pourraient alors être utilisés comme indicateur de la présence et de la prédominance de processus de chimie secondaire dans l'atmosphère.

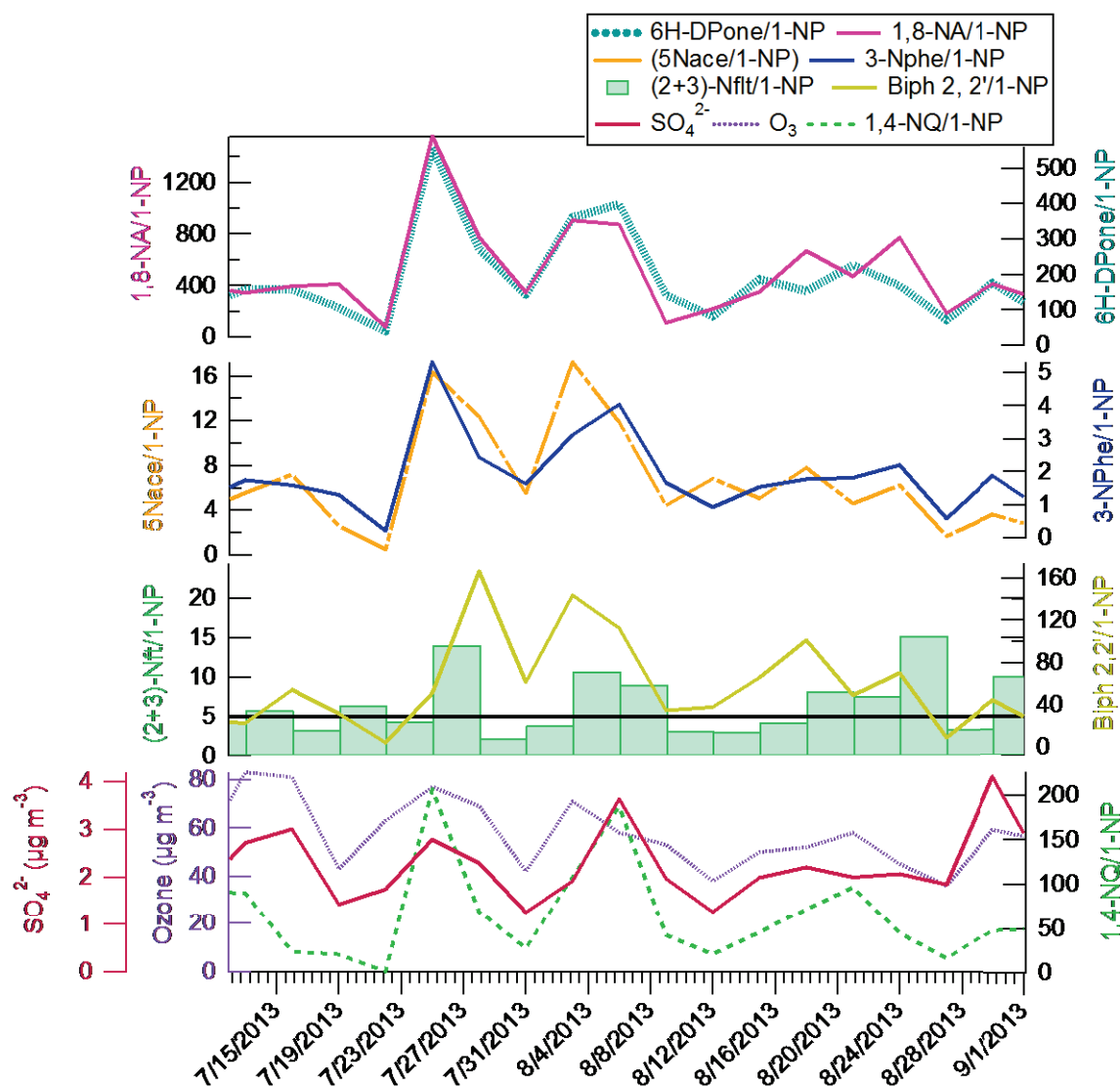


Figure IV.8 : Variation des ratios sur le 1-nitropyrene des 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one (G+P, 6H-DPone/1-NP), anhydride-1,8-naphtalique (G+P, 1,8NA/1-NP), 5-nitroacénaphthène (G+P, 5Nace/1-NP), 3-nitrophénanthrène (G+P, 3-NPhe/1-NP), biphenyl-2,2-dicarboxaldéhyde (G, Biph 2,2'/1-NP), (2+3)-nitrofluoranthène (G+P, (2+3)-Nflt/1-NP), 1,4-naphthoquinone (G+P, 1,4-NQ/1-NP) avec les concentrations en O₃ et SO₄²⁻ sur le site de fond urbain de Grenoble- Les Frênes entre le 01/07 et le 01/09.

Lors de la période du 1^{er} juillet au 1^{er} septembre, une corrélation importante ($r > 0.80$, $n=21$) entre les 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, anhydride-1,8-naphtalique, 9,10-anthraquinone, 3-nitrophénanthrène et 5-nitroanthracène a été reportée. Néanmoins, les biphenyl-2,2-dicarboxaldéhyde, 1,4-naphthoquinone et phtaldialdéhyde ne corrélient avec aucun de l'ensemble de ces composés indiquant probablement divers processus secondaires responsables de leur présence dans l'atmosphère. Parmi ces composés, la 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, a par exemple été proposée comme marqueur d'AOS issus de l'oxydation du phénanthrène (Lee *et al.*, 2012). La 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one apparaît comme un bon marqueur de processus

secondaires en raison de sa présence abondante dans l'atmosphère pendant les périodes marquées par les processus photochimiques, facilitant sa mesure, mais aussi de la faible présence de ce composé lors des épisodes marqués par des processus primaires.

IV.2.5. Estimation du risque cancérigène

Afin d'estimer au mieux le risque cancérigène associé aux CAP atmosphériques, les valeurs des concentrations obtenues sur l'année 2013 ont été adaptées en équivalence toxique pour le mélange global d'HAP (19 composés), de NHAP (10 composés) et d'OHAP (1 composé). Le calcul de la concentration toxique équivalente (C_{TEQ}) est effectué en utilisant les facteurs d'équivalence toxique (FET) des HAP et de leurs dérivés disponibles dans la littérature en utilisant l'équation suivante (Eq. IV.2). Ceux-ci sont calculés en prenant le benzo[a]pyrène (B[a]P) comme référence pour lequel le FET est par convention égal à 1 (OEHHA, 2011).

$$\text{Eq. IV.2 } C_{TEQ} = [\sum_i [\text{HAP}] (i) * \text{FET}(i) + \sum_i [\text{OHAP}] (i) * \text{FET}(i) + \sum_i [\text{NHAP}] (i) * \text{FET}(i)]$$

La concentration équivalente est la plus élevée pendant les périodes où les concentrations en HAP, NHAP et OHAP sont les plus importantes, c'est-à-dire essentiellement en période hivernale. Elle est, en moyenne, 8 fois plus élevée en période « froide » ($1,4 \text{ ng.m}^{-3}$) qu'en période « chaude » ($0,16 \text{ ng.m}^{-3}$). En moyenne sur l'année 2013, la concentration équivalente pour le mélange des HAP et de leurs dérivés est de $0,8 \text{ ng.m}^{-3}$ (donc $0,4 \text{ ng.m}^{-3}$ de plus que la concentration moyenne annuelle en B[a]P observée). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles déterminées dans les vallées de la Maurienne et de Chamonix par Albinet et al. (2008a). La valeur obtenue reste cependant largement plus faible que celles déterminées en Chine par Huang et al. (2013) (10 ng.m^{-3}) ou Bandowe et al. (2014) (17 ng.m^{-3}).

Si les HAP (19 composés) représentent la plus grande part du risque cancérigène, il est intéressant de noter que leurs dérivés représentent, en moyenne sur l'année, 4 % du risque cancérigène total et peuvent atteindre jusqu'à 24 % (le 4 juillet 2013) alors que le nombre de composés pris en compte est moitié moins important (10 NHAP et 1 seul OHAP) et que les concentrations en NHAP sont environ 100 fois plus faibles. De plus, la majeure partie du risque induit par les OHAP et NHAP provient de composés présents en phase particulaire (65 %). Notons enfin qu'au moment du pic de particules de décembre 2013, la concentration équivalente en B[a]P due aux OHAP et NHAP est maximale.

L'ensemble de ces résultats montre l'importance d'étudier les NHAP et OHAP dans l'air ambiant. Ils montrent aussi que l'étude des propriétés toxiques de ces composés est largement requise car le nombre de données disponibles est faible et ceux-ci peuvent avoir un impact

significatif sur la santé. Enfin, il convient de noter que l'évaluation de risque présentée ici est certainement minimisée car seul l'aspect cancérigène des HAP et de leurs dérivés est pris en compte. L'aspect mutagène n'est ainsi pas considéré alors que les OHAP et NHAP sont des composés mutagènes bien plus puissants que leurs HAP parents.

IV.3. Etude en chambre de simulation atmosphérique

Plusieurs études en chambre de simulation atmosphérique ont été effectuées au cours de cette thèse. Ces études ont été menées dans le cadre d'une collaboration avec Jason Surratt et Matthieu Riva de l'Université de Caroline du Nord (UNC Chapel Hill, NC, USA), grâce à une bourse de mobilité du LabEx COTE.

Ces expériences ont eu pour but d'étudier la photooxydation de HAP en phase gazeuse en présence de particules sulfatées afin d'évaluer leur potentiel à former des composés sulfatés de type organosulfate. Une étude des propriétés d'absorption du rayonnement par les AOS formés a été réalisée afin d'évaluer le lien entre la composition chimique de l'aérosol et ses propriétés optiques (formation de Brown Carbon). La caractérisation chimique de l'aérosol a ensuite été effectuée afin d'évaluer l'impact de la variation des conditions expérimentales, notamment sur la formation d'organosulfates et sur les propriétés d'absorption du Brown Carbon résultant de ces expériences.

IV.3.1. Protocole expérimental

Les expériences ont été effectuées dans une chambre de simulation atmosphérique de 274 m³. Située en extérieur, elle a la particularité d'être divisée en deux chambres distinctes séparées par un film Téflon, permettant ainsi de mener deux expériences en parallèle, dans les mêmes conditions climatiques mais avec des paramétrages expérimentaux différents. La comparaison d'expériences réalisées des jours différents est par contre limitée du fait des conditions climatiques de température et d'ensoleillement différentes, ce qui peut fortement influencer sur la répartition gaz/particule et la réactivité. Lors de ces expériences, la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène ont été investiguées en présence de particules d'ensemencement sulfatées (sulfate d'ammonium ou de magnésium), acidifiées (par l'ajout d'acide sulfurique) ou non, pour différentes conditions d'humidité relative (sec (< 30 %) ou humide (> 60 %)) et en présence de NO_x. Pendant les expériences, la composition de la phase gazeuse a été suivie en ligne par TOF-CIMS. La phase particulaire a été collectée sur des filtres afin d'être caractérisée ultérieurement par UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS, GC/MS et GC/Q-TOF-MS. Les extractions des filtres dédiés à l'analyse par UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS ont été effectuées au méthanol par ultrasons. Avant analyse par chromatographie, l'absorbance des extraits a été mesurée (dans le méthanol) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau. Afin de confronter les résultats obtenus en

chambre de simulation, des particules d'air ambiant ($PM_{2.5}$) issues de deux sites urbains de Pasadena (USA) et de Lahore (Pakistan) ont été préparées et analysées de la même manière que les particules collectées lors des expériences. Les filtres dédiés à l'analyse par GC/MS et GC/Q-TOF-MS ont été extraits aux micro-ondes dans du dichlorométhane.

Dans le manuscrit de thèse ne sont finalement présentés que l'étude de la formation des composés organosoufrés ainsi que la formation du Brown Carbon, issus de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène. La caractérisation chimique de l'AOS formé n'est présentée que pour le naphthalène car au moment de l'écriture du manuscrit, les résultats concernant le 2-méthyl-naphthalène n'ont pas encore pu être finalisés.

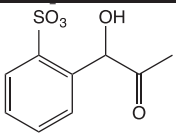
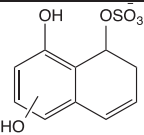
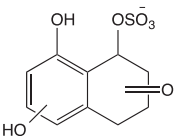
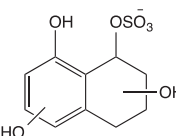
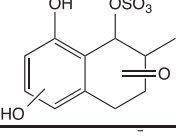
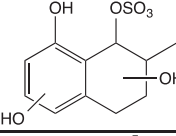
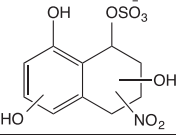
IV.3.2. Formation de composés organosoufrés suite à la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène

IV.3.2.1. Identification des composés organosoufrés

L'un des objectifs principaux de cette collaboration a été de déterminer la capacité des HAP à former des espèces organosoufrées et plus particulièrement des organosulfates. En effet, les organosulfates sont des composés utilisés comme marqueurs moléculaires de chimie secondaire. Plus particulièrement dans le cas des composés biogéniques, ils sont considérés comme des marqueurs de l'interaction entre les influences des émissions primaires anthropiques et les émissions biogéniques (Surratt *et al.*, 2008; Iinuma *et al.*, 2007b ; Nguyen *et al.*, 2014a). La détection des composés organosoufrés a été effectuée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (UPLC/ESI/Q-TOF-MS) en ESI négative, par détection de leurs ions moléculaires $[M-H]^-$. La recherche des espèces organosoufrées est effectuée en identifiant des ions fragments caractéristiques de ces composés : m/z 79,9565 ($SO_3'^-$), m/z 80,9643 (HSO_3^-) ou m/z 96,9607 (HSO_4^-) (Attygall *et al.*, 2001; Surratt *et al.*, 2008). Deux types de composés organosoufrés ont été détectés lors de cette étude: les organosulfates, ayant une fonction $-OSO_3H$ et les sulfonates, contenant une fonction $-SO_3H$. La liste des composés organosoufrés détectés lors de ce travail est présentée dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Temps de rétention, formules, masses exactes et structures proposées pour les composés organosoufrés identifiés lors des expériences de photooxydation du naphthalène (NAP) et du 2-méthyl-naphthalène (2-MN) ainsi que l'identification de ces composés sur des particules d'air ambiant.

[M - H] ⁻ ion (m/z)	HAP	Temps de rétention (min)	Masse mesurée	Erreur (ppm)	Formule suggérée par le Q- TOFMS	Structure proposée	Mesuré dans l'air ambiant (pg.m ⁻³)	
							Lahore (Pakistan)	Pasadena (USA)
173 ^a	NAP/ 2-MN	5,82	172,9905	3,20	C ₆ H ₅ O ₄ S ⁻		494	18
185 ^b	NAP/ 2-MN	6,73	184,9903	2,89	C ₇ H ₅ O ₄ S ⁻		161	19
187 ^a	2-MN	7,75	187,0071	1,97	C ₇ H ₇ O ₄ S ⁻			
		8,10	187,0066	4,83				
199 ^b	2-MN	6,71	199,0052	6,46	C ₈ H ₇ O ₄ S ⁻		1752	25
		7,82	199,0660	6,00				
		8,10	199,0071	6,94				
201 ^d	2-MN	4,49	200,9851	2,47	C ₇ H ₅ O ₅ S ⁻		1498	65
215 ^b	2-MN	6,43	214,9997	5,22	C ₈ H ₇ O ₅ S ⁻		308	18
		6,98	215,0001	3,67				
218 ^c	2-MN	6,45	217,9768	-1,38	C ₆ H ₄ NO ₆ S ⁻		ND	1
		7,04	217,9751	6,40				
227 ^b	2-MN	6,98	227,0009	4,73	C ₉ H ₇ O ₅ S ⁻			
		9,20	227,0013	5,78				
229 ^a	2-MN	5,87	228,9804	0,26	C ₈ H ₅ O ₆ S ⁻			

229 ^a	2-MN	6,70	229,0159	4,24	C ₉ H ₉ O ₅ S ⁻			
231 ^c	2-MN	7,54	231,0333	7,88	C ₉ H ₁₁ O ₅ S ⁻	Non identifié	509	13
257 ^c	NAP	5,83	257,0139	3,46	C ₁₀ H ₉ O ₆ S ⁻		135	1,2
		6,92	257,0125	-2,81				
273 ^c	NAP	5,79	273,0063	-1,11	C ₁₀ H ₉ O ₇ S ⁻			
		6,20	273,0073	-5,56				
		6,46	273,0074	-5,55				
		6,70	273,0091	-6,42				
275 ^c	NAP	5,35	275,0228	3,24	C ₁₀ H ₁₁ O ₇ S ⁻			
		5,80	275,0231	8,37				
		6,03	275,0225	2,31				
287 ^c	2-MN	7,50	287,0243	0,49	C ₁₁ H ₁₁ O ₇ S ⁻			
289 ^c	2-MN	5,35	289,0387	-0,01	C ₁₁ H ₁₃ O ₇ S ⁻		383	9
		6,43	289,0367	7,5				
		8,37	289,0330	2,86				
320 ^c	NAP	7,33	320,0082	-4,11	C ₁₀ H ₁₀ NO ₉ S ⁻			
		7,77	320,0021	-3,24				

^a quantifié avec le 4-hydroxybenzene sulfonate ; ^b quantifié avec le 2-formyl benzène sulfonate ; ^c : quantifié avec la moyenne des facteurs de réponse des phényle et benzyle sulfates ; ^d : quantifié avec l'acide-4-sulfobenzoïque.

La photooxydation du naphthalène a conduit à la détection de composés organosulfates de formules [M-H]⁻ suivantes : m/z 257,0139 (C₁₀H₉O₆S⁻), m/z 273,0063 (C₁₀H₉O₇S⁻), m/z 275,0228 (C₁₀H₁₁O₇S⁻) et m/z 320,0021 (C₁₀H₁₀NO₉S⁻). La présence du fragment HSO₄⁻ à la masse 96,9607 indique la présence d'un groupement sulfate porté par un carbone ayant en position α un hydrogène s'associant, lors de la fragmentation, à l'oxygène du groupement sulfate lors de la rupture de la liaison C-O (Attygalle *et al.*, 2001). Ce fragment est obtenu dans le cas des quatre organosulfates détectés lors de l'oxydation du naphthalène (Figure IV.9b). De plus, pour les organosulfates mesurés aux m/z 257,0139 (C₁₀H₉O₆S⁻), m/z 273,0063 (C₁₀H₉O₇S⁻), m/z 275,0228 (C₁₀H₁₁O₇S⁻), la perte du fragment neutre H₂SO₄ indiquerait la présence d'un hydrogène labile sur un groupement hydroxyle conduisant à l'élimination de H₂SO₄ (Figure IV.9b). L'organosulfate correspondant au m/z 320,0021 est intéressant par la présence du groupement NO₂, caractérisé

par la perte du fragment neutre HNO_2 ; sa formation peut être expliquée par la présence d'oxydes d'azote NO_x lors des expériences. Il est aussi intéressant de noter que le composé correspondant au m/z 257,0139 est le moins abondant (facteur deux) des organosulfates quantifiés, lors des expériences en chambre de simulation. Des composés de type sulfonates aromatiques ont aussi été détectés aux $[\text{M-H}]^-$ suivants : m/z 172,9905 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$) et m/z 184,9903 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$). Ces composés ont un groupement sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$) porté par un cycle aromatique notamment caractérisé par la présence du fragment de m/z 79,9565 ($\text{SO}_3^{+/-}$) mais aussi par la perte de SO_2 comme fragment neutre, conduisant à la formation d'un phénolate (Figure IV.9d).

La photooxydation du 2-méthylnaphtalène a aussi conduit à la formation d'organosulfates, identifiés aux ratios m/z suivants : m/z 217,9751 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6\text{S}^-$), m/z 231,0333 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}^-$), m/z 287,0243 ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$) et m/z 289,0330 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S}^-$). Les deux composés ayant gardé une structure bicyclique (m/z 287,0243 et m/z 289,0330) sont ceux qui ont été mesurés en plus faible abondance. Les composés mesurés aux m/z 231,0333 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}^-$), m/z 287,0243 ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$) et m/z 289,0330 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{S}^-$) sont caractérisés par la présence du fragment HSO_4^- , indiquant la présence d'un groupement organosulfate. Le composé identifié au m/z 217,9751 (Figure IV.9a) est identifié comme un produit de la réaction avec les oxydes d'azote NO_x . La présence du groupement NO_2 sur le cycle aromatique est confirmée par la détection du fragment 46, correspondant au fragment NO_2^- et par la perte du groupement neutre 30, indiquant une perte de NO et la formation d'un phénol stable typique des groupements nitrés portés par les cycles aromatiques. Pour ce composé, la présence du fragment $\text{SO}_3^{+/-}$ (79,9565) mais l'absence de la perte du fragment neutre SO_2 indiquent que ce composé n'est pas un sulfonate. Par ailleurs, la présence de la perte du fragment SO_3 , indiquent que ce composé est un organosulfate porté par un carbone du cycle aromatique. Ce composé représente le seul aryle sulfate mesuré lors de cette étude. La photooxydation du 2-méthylnaphtalène a aussi conduit à la formation de composés de type sulfonates qui ont été mesurés en forte abondance par rapport aux expériences effectuées avec le naphtalène. Neuf sulfonates ont été identifiés aux ratios m/z suivants : m/z 172,9905 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$, hydroxybenzenesulfonate), m/z 184,9903 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$, formylbenzene sulfonate), m/z 187,0066 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$), m/z 199,0052 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^-$), m/z 200,9851 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$), m/z 214,9997 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{S}^-$), m/z 227,0009 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{S}^-$) m/z 228,9804 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^-$) et m/z 229,0159 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{S}^-$). Les composés mesurés aux m/z 172,9905 et m/z 184,9903 ont aussi été identifiés en phase particulière lors de la photooxydation du naphtalène et les concentrations de ces molécules sont respectivement 7 et 5 fois supérieures dans le cas du 2-méthylnaphtalène. Le spectre de fragmentation MS^2 du composé mesuré au m/z 200,9851 est identique à celui de l'étalon de l'acide 4-sulfobenzoïque (Figure IV.9c). L'identification du fragment $\text{SO}_3^{+/-}$ et de la perte de SO_2 sur les spectres de masses de ces molécules, indique bien que ce sont des composés portant un groupement sulfonate sur le cycle aromatique.

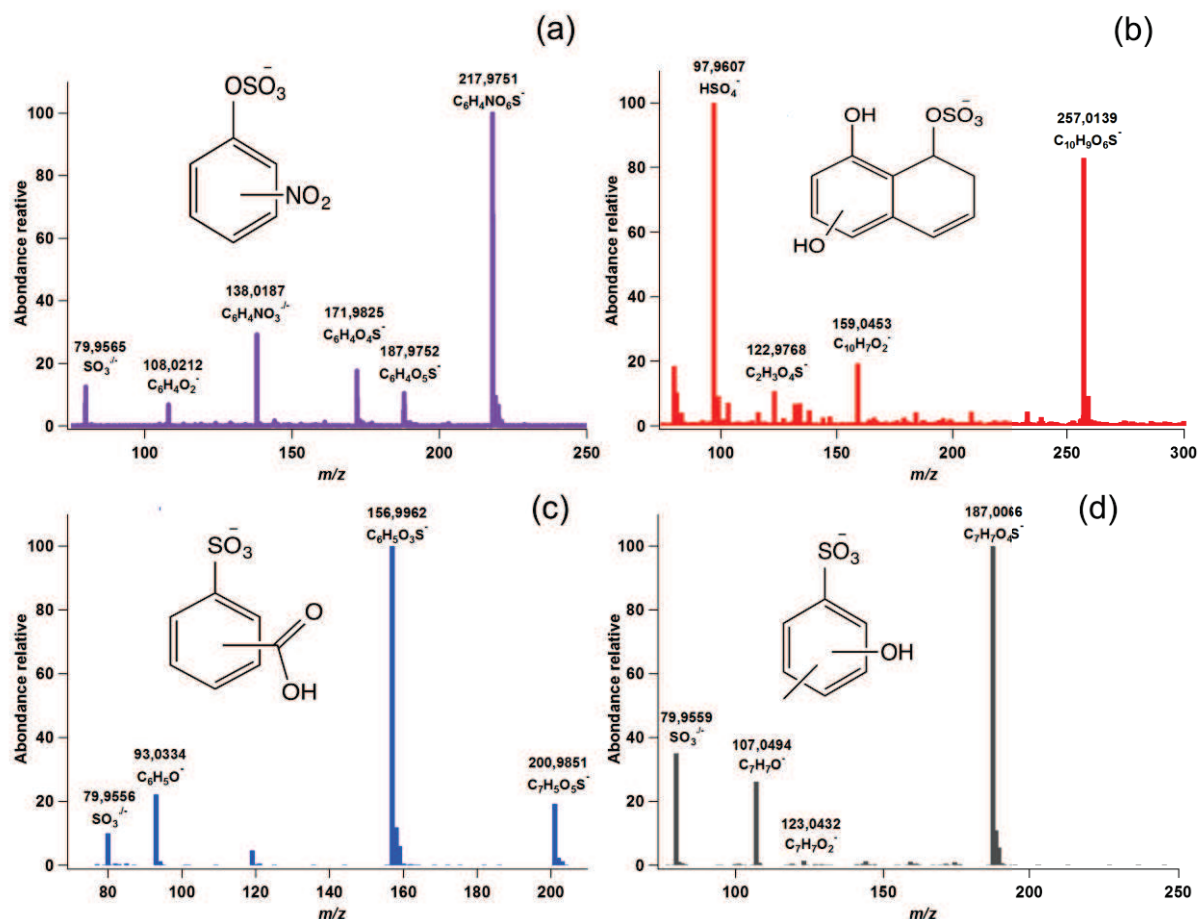


Figure IV.9 : Spectres de masse (MS^2) obtenus lors des analyses par UPLC/ESI-Q-TOF-MS pour les ions $[\text{M}-\text{H}]^-$ aux masses m/z 217,9751, m/z 257,0239, m/z 200,9851 et m/z 197,0066.

IV.3.2.2. Influence des conditions expérimentales sur la formation des composés organosoufrés

De façon générale et comme indiqué sur les Figures IV.10 et IV.11, l'acidité a un effet prononcé sur la formation des organosulfates et des sulfonates issus de la photooxydation du naphthalène et du 2-méthyl-naphthalène. Globalement pour les deux HAP, la formation des organosulfates et des sulfonates est favorisée en présence de particules acidifiées. Dans le cas du naphthalène, l'effet de l'acidité apparaît encore plus important en présence de particules de sulfate d'ammonium, notamment en conditions d'humidité relative élevée. De plus, dans ces mêmes conditions, la formation d'organosulfates et de sulfonates issus de la photooxydation du naphthalène est plus importante en présence de particules de sulfate d'ammonium que de sulfate de magnésium, alors que cette tendance n'est que très légèrement observée en conditions sèches (Figure IV.10).

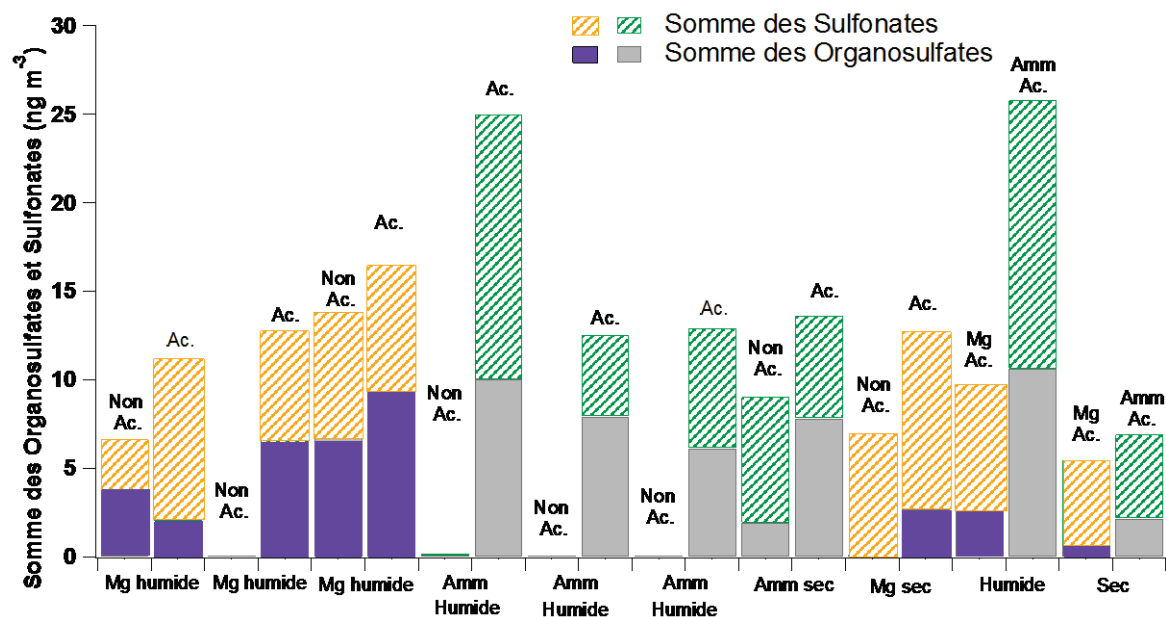


Figure IV.10 : Quantification des organosulfates et sulfonates identifiés suite à la formation d'AOS issus de la photooxydation du naphthalène. Amm : particules de sulfate d'ammonium ; Mg : particules de sulfate de magnésium ; Ac. : particules acidifiées ; Non Ac. : particules non acidifiées

La formation d'organosulfates et de sulfonates à partir de la photooxydation du 2-méthyl-naphtalène en conditions d'humidité relative élevée apparaît quant à elle identique quel que soit le type de particules utilisées. En conditions sèches, la formation d'organosulfates semble néanmoins être très différente en présence de particules non acidifiées ou acidifiées de sulfate d'ammonium alors que cet écart apparaît moins important dans le cas des particules d'ensemencement de sulfate de magnésium.

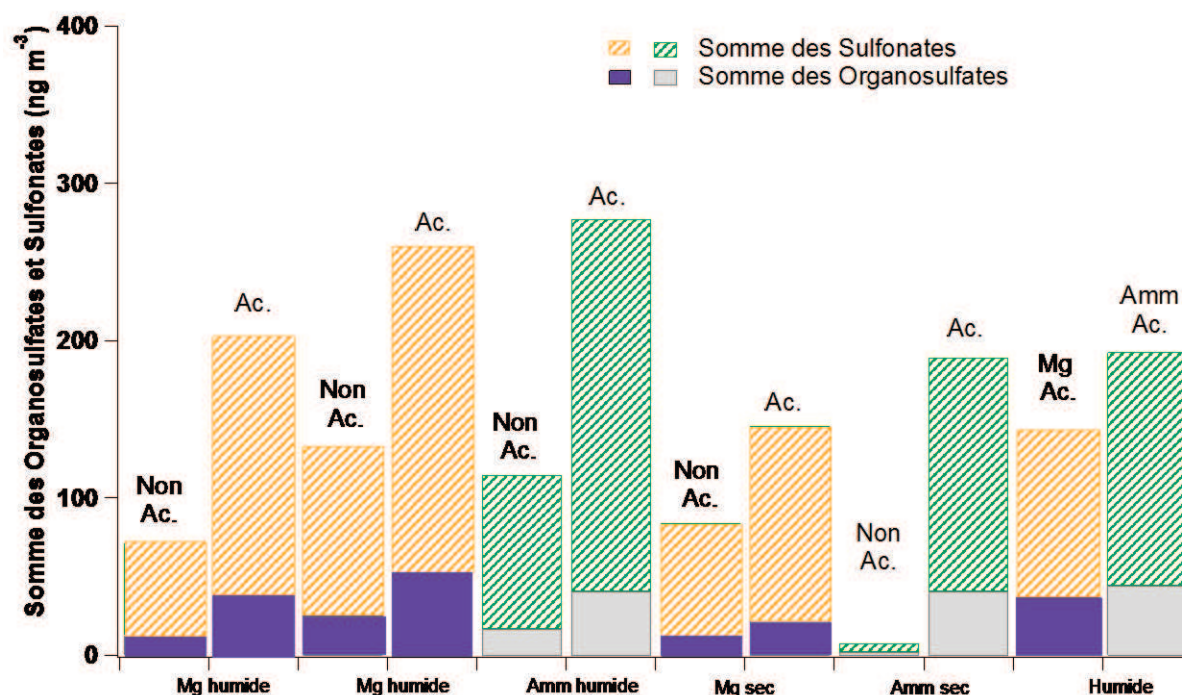


Figure IV.11 : Quantification des organosulfates et sulfonates identifiés suite à la formation d'AOS issus de la photooxydation du 2-méthylnaphtalène. Amm : particules de sulfate d'ammonium ; Mg : particules de sulfate de magnésium ; Ac. : particules acidifiées ; Non Ac. : particules non acidifiées

IV.3.2.3. Identification des composés organosoufrés dans des particules d'air ambiant

Une analyse de particules collectées dans deux sites urbains a été conduite afin de confirmer la présence des molécules identifiées en chambre de simulation atmosphérique avec les mesures en air ambiant. 4 organosulfates et 6 sulfonates ont été identifiés dans ces échantillons. De plus, les composés mesurés dans des études précédentes (Yassine *et al.*, 2012 ; Tao *et al.*, 2014) aux m/z 214,9997 et m/z 275,0228 ont été identifiés dans ce travail. Les concentrations mesurées sur les sites de Pasadena et de Lahore sont présentées dans le Tableau IV.2. Il apparaît qu'elles sont 10 fois plus importantes sur le site pakistanais que celles mesurées en Californie, en lien avec les plus fortes concentrations en carbone organique présent sur les particules prélevées à Lahore. La mesure de ces composés retrouvés sur des particules atmosphériques indique que la formation secondaire de sulfonates et d'organosulfates est possible dans l'air ambiant. L'utilisation de ces composés comme marqueurs de chimie secondaire des AOS provenant de l'oxydation des HAP apparaît donc très intéressante même si des études complémentaires devront encore être réalisées afin de conforter ces premières conclusions. Parmi ces études, la détermination ou non de ces composés à l'émission permettra de documenter leurs sources, confirmant ou non définitivement leur utilisation comme marqueurs de chimie secondaire des HAP oxydés particulaires.

IV.3.3. Impact radiatif de l'AOS issu de la photooxydation des HAP en phase gazeuse: absorption du rayonnement dans le domaine UV-Visible

Les propriétés radiatives et plus particulièrement les propriétés d'absorption dans le domaine de l'UV-Visible de l'AOS issu de la photooxydation du naphthalène (NAP) et du 2-méthyl-naphthalène (2-MN), ont été investiguées. Notons que la formation secondaire de Brown Carbon a déjà été rapportée dans des études précédentes traitant de l'AOS formé à partir des réactions du naphthalène (Updyke *et al.*, 2012; Lambe *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014a).

L'absorption du milieu global a été mesurée sur l'extrait des filtres prélevés dans la chambre à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau. Le calcul du MAC (mass absorption coefficient, $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$) a été effectué selon l'équation suivante (Eq. IV.3) :

$$\text{Eq. IV.3:} \quad \text{MAC}(\lambda) = \frac{A_{10}(\lambda) \times \ln(10)}{b \times C_{\text{mass}}}$$

Où $A_{10}(\lambda)$ représente l'absorbance de l'extrait, b la longueur du trajet optique et C_{mass} , la masse d'AOS (déduite ici à l'aide d'un SMPS). L'allure des courbes d'absorption obtenues dans cette étude est cohérente avec celles publiées récemment dans le cas du naphthalène (Lambe *et al.*, 2013; Updyke *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2014a) (Figure IV.12). Bien que l'allure des courbes soit cohérente avec ces études précédentes, la valeur absolue du MAC mesurée ici est bien supérieure aux autres références, notamment du fait de l'incertitude sur la mesure de l'AOS réalisée en chambre.

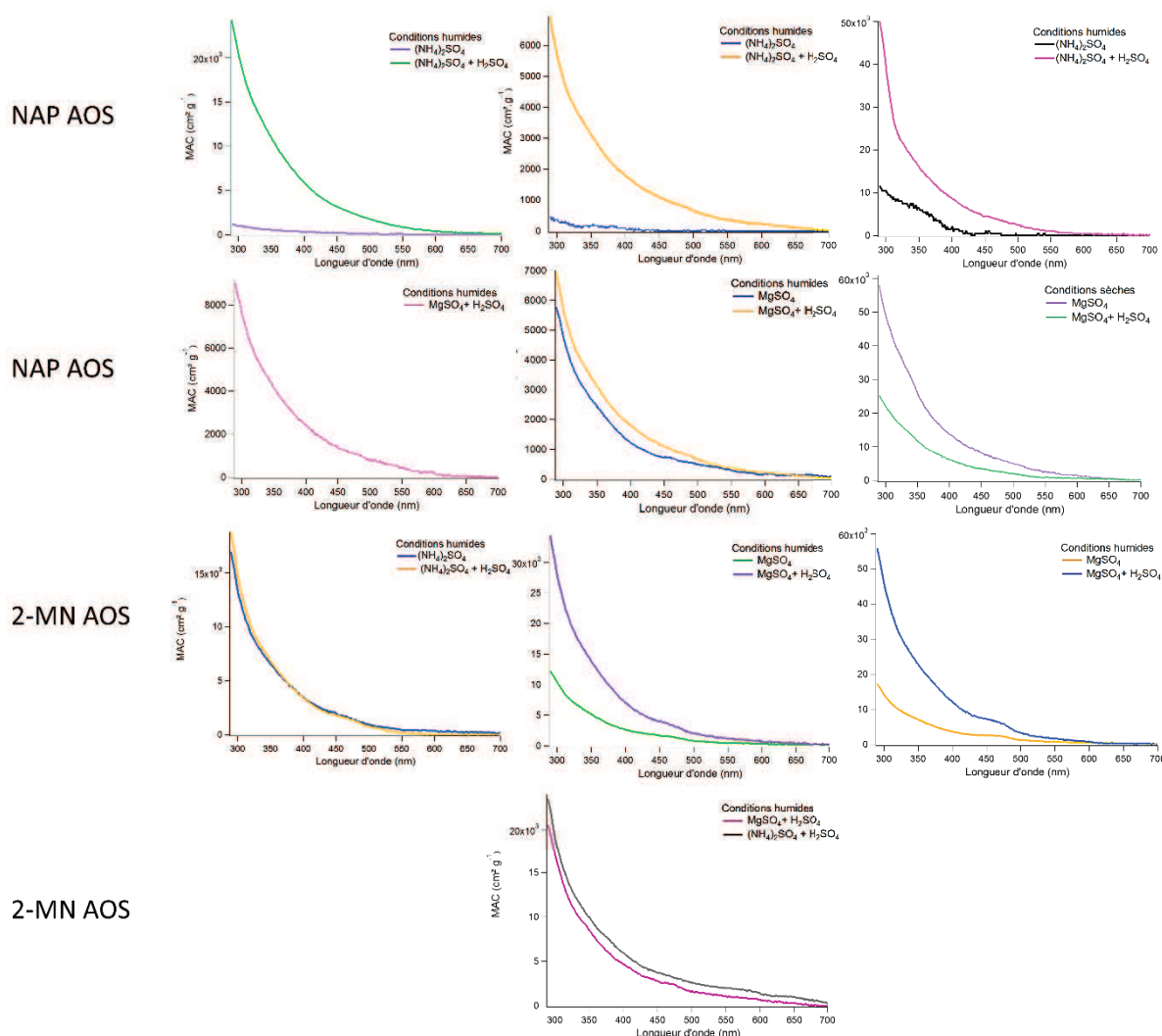


Figure IV.12 : Spectres des MAC calculés en utilisant l'équation 3 pour les extraits provenant de la formation d'AOS issus de la photooxydation du naphthalène (NAP AOS) et du 2-méthyl-naphtalène (2-MN AOS), en présence de particules d'ensemencement (acidifiées et non acidifiées) de sulfate d'ammonium et de magnésium, en conditions humides et sèches.

Dans le cas du 2-MN, l'allure du spectre du MAC apparaît intéressante du fait de la présence d'une légère augmentation de l'absorption dans le visible, entre 400 et 500 nm. Les MAC calculés pour la photooxydation du naphthalène et du 2-MN affichent une dépendance aux conditions expérimentales (Figure IV.12). Pour les deux HAP, en conditions d'humidité relative importante et en présence de particules d'ensemencement (de sulfate d'ammonium ou de magnésium), les MAC apparaissent plus élevés en conditions acidifiées. En conditions sèches, une seule expérience a été effectuée ; elle montre à l'inverse que le MAC du naphthalène en présence de particules de sulfate de magnésium est plus important en présence de particules non acidifiées. Une comparaison entre les particules de sulfates d'ammonium et de magnésium a pu être effectuée dans le cas du 2-méthyl-naphtalène. Elle a montré que la valeur du MAC était du même ordre de

grandeur quelles que soient les particules d'ensemencement utilisées, même si l'absorption de l'AOS formé en présence de particules de sulfate d'ammonium semble être légèrement supérieure.

Une caractérisation chimique des particules prélevées a été réalisée par UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS, afin de directement corréler l'absorption observée dans l'UV-Visible à la composition chimique de l'AOS (Figure IV.13). Les molécules responsables de cette absorption sont majoritairement des molécules contenant un groupement -NO_2 . Pour l'AOS issu du naphthalène, les composés nitrés participant le plus à l'absorption sont les suivants : $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_6$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$. Dans les cas du 2-méthyl-naphthalène, les composés nitrés de formules brutes $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_5$, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_6$, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ participent le plus à l'absorption (Figure IV.13). Les propriétés optiques des composés nitrés ainsi que leur rôle dans l'absorption UV-Visible du rayonnement par les aérosols (et notamment les propriétés optiques des nitrophénols) ont déjà été mises en évidence dans des études précédentes (Lu *et al.*, 2011; Nakayama *et al.*, 2013 ; Zhao *et al.*, 2015 ; Lin *et al.*, 2015b ; Jacobson, 1999 ; Claeys *et al.*, 2012 ; Zhang *et al.*, 2013b ; Zhang *et al.*, 2011c ; Desyaterik *et al.*, 2013). Dans le cas du 2-MN, l'augmentation du MAC observée dans le domaine du visible semble être associée à la présence des nitronaphtols ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$) formés lors de ces réactions. Les composés nitrés participent à l'absorption totale des échantillons à hauteur de 48 à 60 %. Par ailleurs, 85 à 100 % de l'absorption induite par les composés nitrés est due aux nitrophénols. Pour le naphthalène, des composés de haut poids moléculaire présentant une structure oligomérique semblent aussi contribuer à l'absorption dans la gamme UV-Visible. La contribution de ces composés contenant des groupements chimiques carbonyle, alcool et acide s'élève à 30 % de l'absorption totale. Pour l'AOS issu du 2-MN, un composé de type sulfonate et un sulfate semblent aussi contribuer dans une moindre mesure à l'absorption globale. Même si la fonction sulfate n'est pas un groupement chromophore, lorsque cette fonction est portée par des molécules conjuguées, ces dernières peuvent contribuer à l'absorption globale dans le domaine UV-Visible. Néanmoins, cette caractéristique ne concerne pas les sulfonates.

La plus grande absorption dans l'UV-Visible de l'AOS formé en présence de particules acidifiées en conditions humides est expliquée par la plus grande abondance des composés chromophores identifiés au sein des particules. En conditions sèches, l'absorption par les particules non acidifiées pourrait être expliquée par la présence d'un composé non identifié, au temps de rétention 9,374 min contribuant, à lui seul, à 12 % de l'absorption totale de l'échantillon.

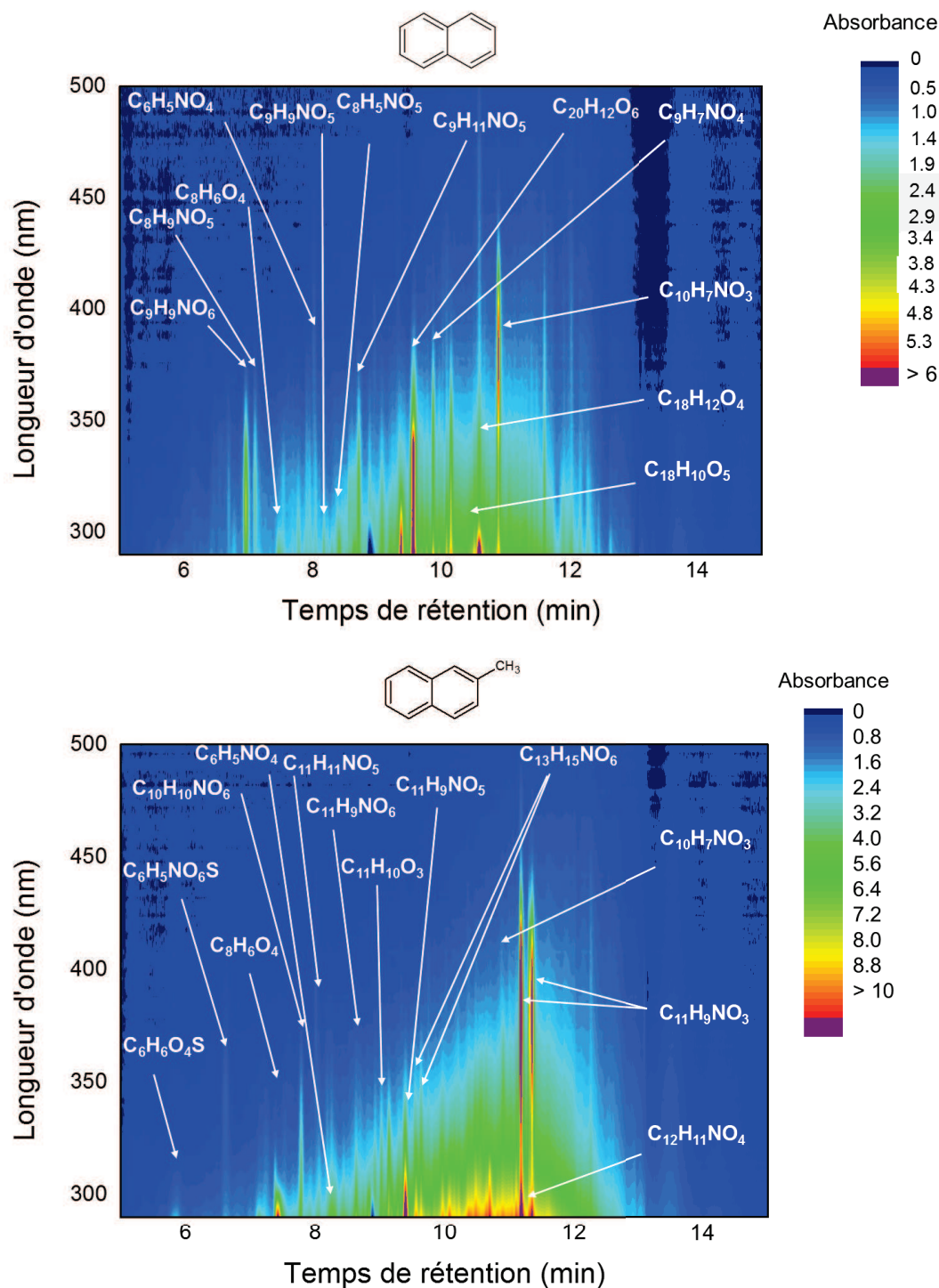


Figure IV.13 : Absorption UV-Visible des AOS formés à partir du naphthalène et du 2-methylnaphthalène et identification des molécules responsables de cette absorption par UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS en fonction de leur temps de rétention.

Comme observé lors de l'étude de la formation des organosulfates et des sulfonates, les conditions expérimentales (humidité relative, acidité, particules d'ensemencement, etc.) semblent être un facteur déterminant sur la composition chimique de l'aérosol, entraînant aussi une variation

de ses propriétés radiatives. Une étude plus poussée de la composition chimique de l'aérosol formé a été effectuée afin de mieux comprendre cette dépendance aux paramètres expérimentaux.

IV.3.4. Influence des conditions expérimentales sur la composition chimique de l'AOS

L'étude de l'influence des différentes conditions expérimentales explorées ici, sur la composition chimique de l'AOS formé au cours de ces études de photooxydation, est uniquement présentée pour le naphthalène, puisqu'au moment de l'écriture de ce manuscrit, l'ensemble des résultats concernant le 2-méthyl-naphthalène n'est pas encore finalisé.

Plusieurs expériences ont été conduites dans différentes conditions expérimentales dans le but d'évaluer l'influence de l'acidité des particules d'ensemencement, leur nature ainsi que l'humidité relative dans la chambre de simulation atmosphérique, sur la composition chimique de l'aérosol.

L'étude de la photooxydation du naphthalène en présence d'oxyde d'azote NO_x a conduit à l'identification de 33 composés en phase gazeuse et de 85 composés en phase particulaire. Bien que l'oxydation du naphthalène en phase gazeuse ait été largement étudiée depuis plusieurs années (Lee et Lane, 2009 ; Kautzman *et al.*, 2010 ; Sasaki *et al.*, 1997 ; Bunce *et al.*, 1997), certains des composés détectés dans cette étude n'avaient jamais été préalablement identifiés. Parmi ces composés, on peut citer l'identification en phase gazeuse de composés ne présentant pas de structure cyclique, (de C₂H₂O₂ à C₄H₈O₄) indiquant l'occurrence de processus de fragmentation de molécules de plus haut poids moléculaire. La détection des organosulfates et des sulfonates présentés plus haut ainsi que la détection d'un plus grand nombre de composés contenant un groupement -NO₂ ont été établies. La présence de composés de haut poids moléculaire présentant une structure oligomérique a aussi été mise en évidence par leur détection. Néanmoins, l'identification de ces composés de type oligomère n'a pas pu être proposée du fait de la grande incertitude sur leur structure.

IV.3.4.1. Impact de l'acidité sur la composition chimique de l'aérosol

IV.3.4.1.1. Conditions humides

Une caractérisation chimique de la phase gazeuse a été réalisée lors d'une expérience en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifié ou non, dans des conditions d'humidité relative importante. Les résultats obtenus montrent que l'abondance des composés en phase gazeuse est plus faible en présence de particules acidifiées. Cette tendance est observée pour tous les composés mesurés en phase gazeuse, sauf pour les composés suivants : C₁₀H₈O (MM 144), C₁₀H₈O₃ (MM 176) et C₈H₇O₅ (MM 183) (avec MM=masse moléculaire) (Figure IV.14).

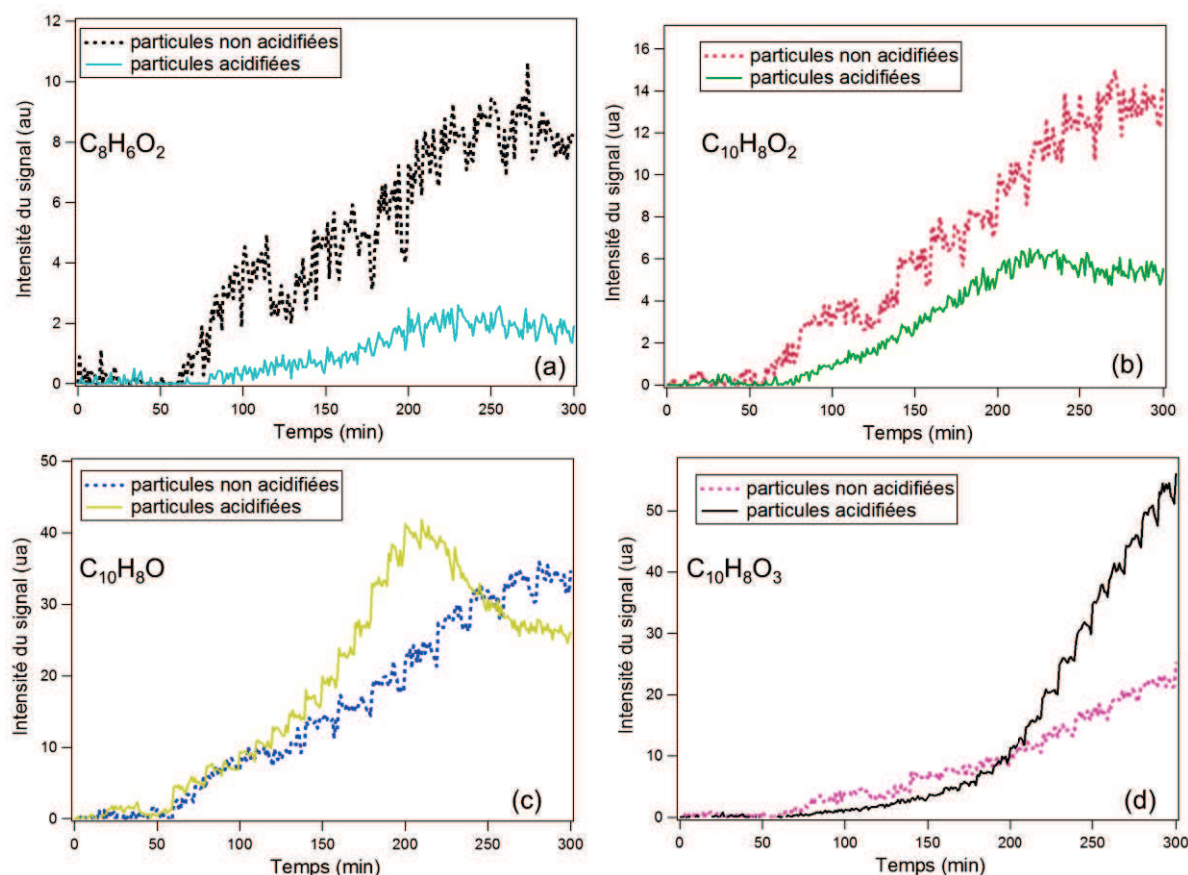


Figure IV.14 : Evolution temporelle des abondances en phase gazeuse du phthalaldéhyde ($C_8H_6O_2$, (a)), du 2-formylcinnamaldéhyde ($C_{10}H_8O_2$, (b)), du naphthol ($C_{10}H_8O$, (c)) et de l'acide 2-formylcinnamique ($C_{10}H_8O_3$, (d)), observées lors de la photooxydation du naphthalène en conditions humides en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium non acidifiées et acidifiées.

En phase particulaire, du fait du grand nombre de molécules caractérisées, l'abondance des composés a été normalisée selon la formule :

$$\text{Eq. IV.4: } \text{Ratio normalisé} = \frac{\text{Abondance Composé Chambre Sud} - \text{Abondance Composé Chambre Nord}}{\text{Abondance Composés Chambre Sud} + \text{Abondance Composés Chambre Nord}}$$

Un ratio de 1 indique que les composés sont majoritairement formés dans la chambre sud, représentant dans la grande majorité des expériences la chambre contenant les aérosols acidifiés (exception : expérience de comparaison directe entre le sulfate d'ammonium acidifié et la sulfate de magnésium acidifié). Un ratio de 0 indique que les composés sont formés de manière équivalente quelle que soit les conditions expérimentales. Un ratio de -1 indique que les composés sont majoritairement formés dans la chambre nord, contenant pour la grande majorité des expériences des particules non acidifiées (exception : expérience de comparaison directe entre le sulfate d'ammonium acidifié et la sulfate de magnésium acidifié).

La Figure IV.15 présente le ratio normalisé calculé pour les composés particuliers identifiés en conditions humides, en présence de particules (acidifiées ou non) de sulfate d'ammonium ou de magnésium. Les résultats montrent que le ratio obtenu est, pour la grande majorité des molécules identifiées, > 0 et souvent égal à 1, indiquant que les composés sont majoritairement formés en phase particulaire en condition acide pour les expériences effectuées en présence de sulfate d'ammonium (3 expériences) et de sulfate de magnésium (2 expériences). Ce résultat n'est toutefois pas observé lors d'une troisième expérience effectuée en présence de sulfate de magnésium. En conditions humides, l'eau va pouvoir jouer un rôle tant au niveau de la réactivité que sur l'état physique de la particule. En effet, les particules de sulfate d'ammonium sont déliquescentes et lorsque l'humidité relative est supérieure au point de déliquescence, elles seront alors sous forme de gouttelettes homogènes dans lesquelles le sulfate d'ammonium sera entièrement dissout. Lors des expériences effectuées dans des conditions de forte humidité, l'acidité apparaît comme un facteur déterminant tant en présence de particules de sulfate d'ammonium que de sulfate de magnésium. La plus faible abondance des composés observés en phase gazeuse, couplée aux plus fortes concentrations des produits d'oxydation mesurés en phase particulaire, semble indiquer que l'acidité agit sur la répartition gaz/particule. La plupart des composés mesurés dans cette étude sont plus abondants en phase particulaire acidifiée (en comparaison avec celle non acidifiée), indiquant que l'effet de l'acidité intervient dès les premières étapes d'oxydation. Cette observation est cohérente avec la mesure du 2-formylcinnamaldéhyde en phase gazeuse, reconnu comme un des produits majoritaires de première génération de l'oxydation du naphthalène en phase gazeuse (Sasaki *et al.*, 1997), et qui est moins abondant en phase gazeuse en présence d'aérosols acidifiés.

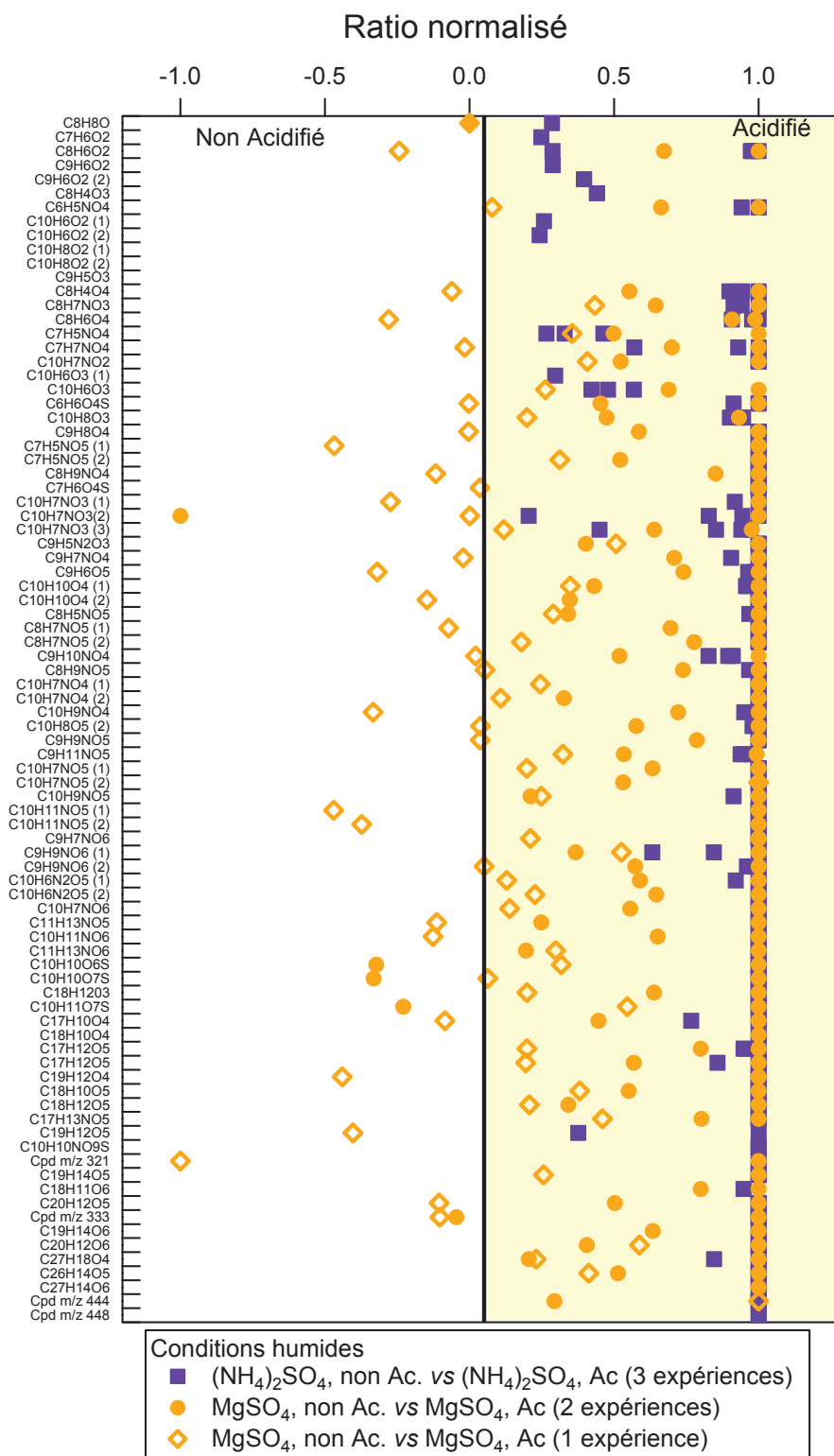


Figure IV.15: Ratio normalisé des composés identifiés en phase particulaire, formés suite à la photooxydation du naphtalène en conditions humides, en présence de NO_x et de particules d'ensemencement acidifiées (Ac.) et non acidifiées (non Ac.) de sulfates d'ammonium et de magnésium.

IV.3.4.1.2. Conditions sèches

En conditions sèches, les mêmes expériences ont été effectuées en présence de particules de sulfates de magnésium et d'ammonium, acidifiés ou non. En phase gazeuse, aucune différence n'a pu être observée entre les expériences effectuées en présence de particules acidifiées ou non acidifiées. En phase particulaire, l'effet de l'acidité semble être dépendant du composé considéré. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.16. Lors d'une expérience effectuée en présence de particules de sulfate d'ammonium, la plupart des composés mesurés ont un ratio inférieur à 0 et semblent donc être plus abondants sur les particules non acidifiées (Figure IV.16). En conditions sèches, le sulfate d'ammonium non acidifié est supposé être dans un état cristallin, car l'humidité relative moyenne dans la chambre était de 17 %, bien inférieure au point d'efflorescence du sulfate d'ammonium (situé autour de 35 % d'humidité) (Leng *et al.*, 2015 ; Gao *et al.*, 2006). La structure cristalline du sulfate d'ammonium doit donc avoir un impact sur l'effet de l'acidité à travers une modification des échanges entre les phases gazeuse et particulaire. Du fait de l'hygroscopicité de l'acide sulfurique, les particules de sulfate d'ammonium acidifiées, peuvent quant à elles être sous l'influence de l'humidité malgré la faible humidité relative régnant dans la chambre. Néanmoins, l'état physique des particules de sulfate d'ammonium acidifiées ne peut pas être connu avec certitudes lors de ces expériences. En présence de particules de sulfate de magnésium, la majeure partie des composés mesurés dans cette étude a un ratio de 0,3, indiquant que ces composés sont plus abondants (environ le double) pour des particules acidifiées. En dessous de conditions d'humidité relative de 30 à 50 %, le sulfate de magnésium a la particularité d'avoir une structure de type gel, pouvant limiter la diffusion des composés au sein de l'aérosol et donc avoir un impact global sur la réactivité (Leng *et al.*, 2015 ; Wang *et al.*, 2005 ; Price *et al.*, 2014). De la même manière que pour le sulfate d'ammonium, la présence d'acide sulfurique hautement hygroscopique sur les particules de sulfate de magnésium peut entraîner la présence d'eau au sein des particules et avoir un effet sur les transferts gaz/particule ainsi que sur la réactivité.

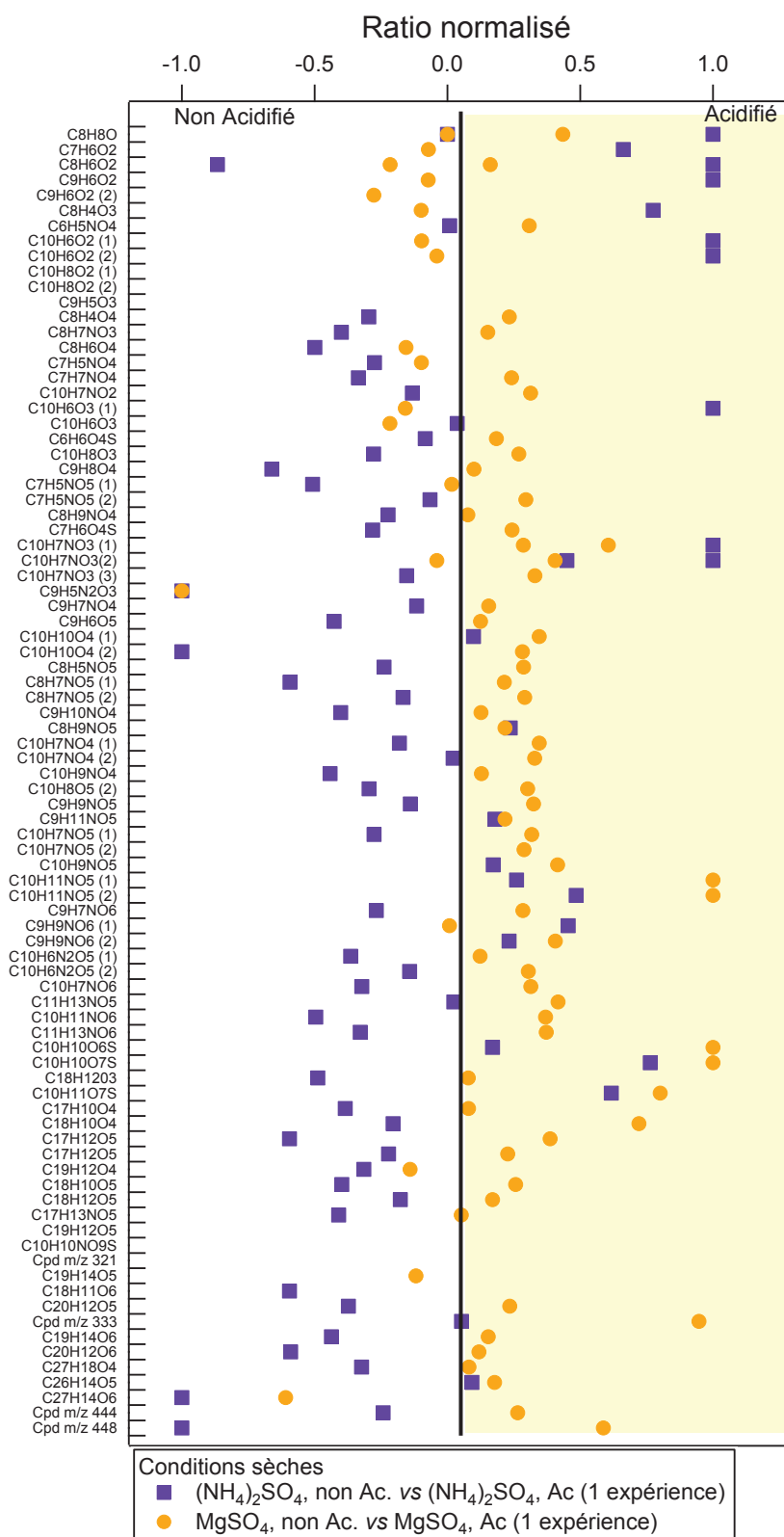


Figure IV.16: Ratio normalisé des composés identifiés en phase particulaire, formés suite à la photooxydation du naphthalène en conditions sèches, en présence de NOx et de particules d'ensemencement acidifiées (Ac.) et non acidifiées (non Ac.) de sulfate d'ammonium et de magnésium.

IV.3.4.2. Impact de la nature des particules sur la composition chimique de l'aérosol

L'étude de l'effet de la nature des particules d'ensemencement a aussi été réalisée dans des conditions sèches et humides, par comparaison de particules acidifiées de sulfates de magnésium et d'ammonium. Les mesures en phase gazeuse n'ont montré aucune différence selon la nature de particules d'ensemencement utilisées et ceci à la fois en conditions sèches et humides. En conditions humides, en phase particulaire, un ratio de 0,3 a été calculé pour la grande majorité des composés mesurés. Ce ratio indique que ces composés sont plus abondants (environ le double) sur les particules de sulfate d'ammonium que sur celles de sulfate de magnésium. Comme observé précédemment, l'acidité des particules semblent avoir un grand rôle sur la composition chimique de l'aérosol. Des calculs permettant d'estimer le pH des particules ont été effectués à l'aide du logiciel ISORROPIA II (Fountoukis et Nenes, 2007). Les résultats obtenus indiquent que les particules de sulfate d'ammonium utilisées ont un pH négatif (-0,07) alors que celles de sulfate de magnésium ont un pH de 0,18. La plus grande abondance observée pour ces composés en présence de particules de sulfate d'ammonium pourrait être due à la plus forte acidité de ces particules, notamment par la présence d'ammonium qui peut agir comme donneur de proton dans les réactions chimiques. Pour les expériences effectuées en conditions sèches, l'effet de la particule utilisée dépendra du composé considéré. Cependant, pour une grande partie des composés, peu de différences ont été observées entre les expériences car la plupart des composés mesurés présentent un ratio de 0. En conditions sèches, le rôle de l'acidité semble être en parti inhibé par rapport aux conditions humides.

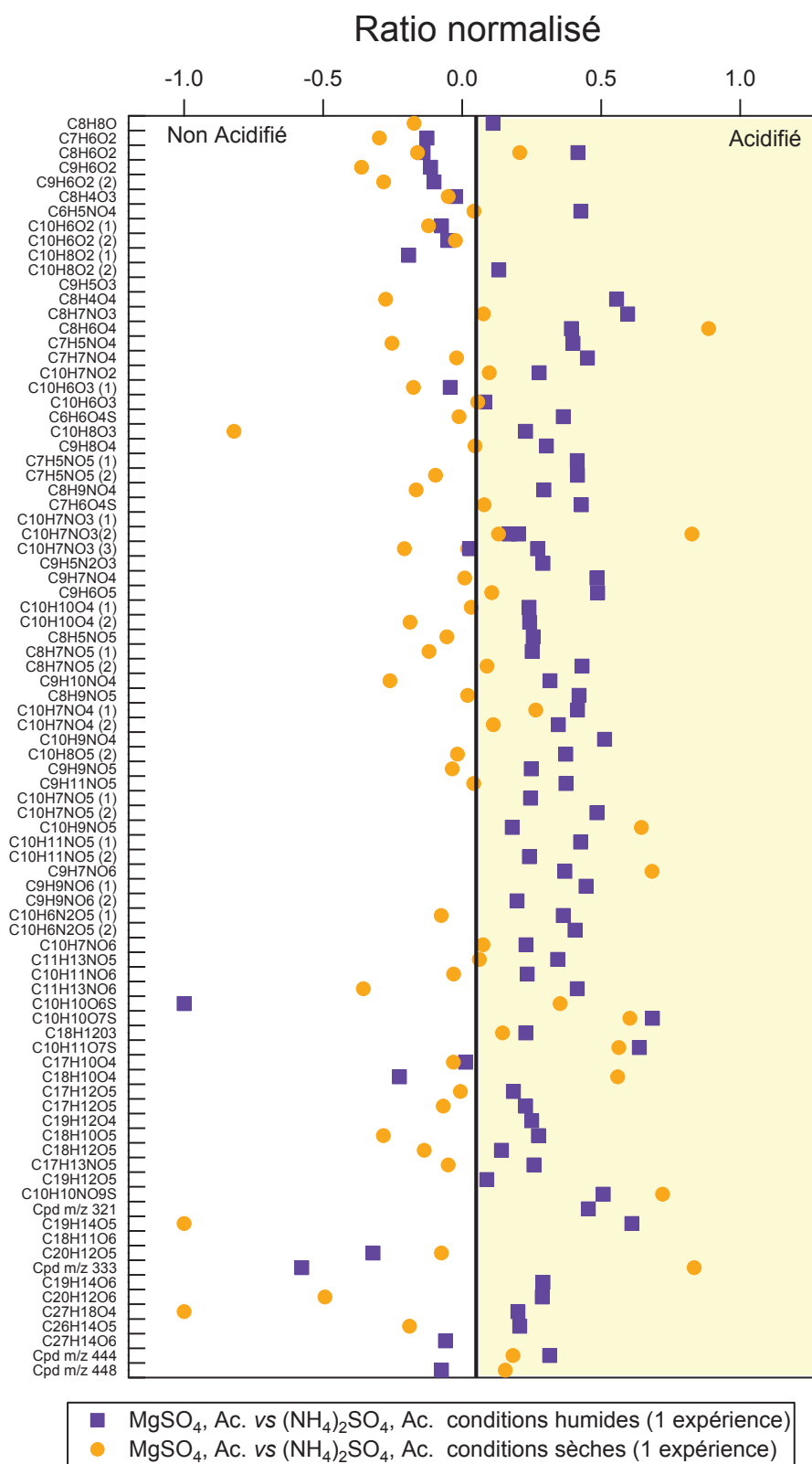


Figure IV.17: Ratio normalisé des composés identifiés en phase particulaire, formés suite à la photooxydation du naphthalène en conditions humide et sèche, en présence de NO_x et de particules d'ensemencement acidifiées (Ac.) de sulfate d'ammonium et de magnésium.

IV.3.4.3. Etude au niveau moléculaire : identification de réactions de catalyse acide

Le rôle de l'acidité lors de ces expériences peut être dû à la fois à des processus physiques et/ou chimiques. En conditions humides, l'acidité ainsi que la composition inorganique d'un aérosol peut notamment affecter la constante de Henry qui va influencer la répartition des composés entre les phases gazeuse et aqueuse (Nguyen *et al.*, 2014b ; Kampf *et al.*, 2013). La présence d'acide sulfurique hautement hygroscopique pourra en conditions sèches, entraîner une plus grande présence d'eau au sein des particules, conduisant à des modifications des transferts gaz/particule mais aussi avoir un impact sur les réactions chimiques. L'acidité pourra aussi jouer un rôle sur les processus chimiques, notamment à travers des réactions catalysées, qu'elles soient hétérogènes ou multiphasiques, qui vont pouvoir agir en promouvant certaines réactions et *in fine* avoir un impact sur l'équilibre gaz/particule des composés. L'identification de certaines réactions catalysées par des acides est présentée dans le paragraphe suivant.

L'oxydation du naphthalène en phase gazeuse a été depuis des années largement étudiée (Bunce *et al.*, 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Kautzman *et al.*, 2010 ; etc.). Néanmoins, seules quelques études ont montré la formation d'aérosol organique secondaire à partir des HAP (Chan *et al.*, 2009 ; Shakya et Griffin, 2010 ; Lee et Lane, 2009 ; Kleindienst *et al.*, 2012 ; Kautzman *et al.*, 2010) et seulement trois de ces travaux ont étudié cette réactivité en présence de particules d'ensemencement. Cependant, ces études ont toujours été effectuées en conditions sèches et en présence d'aérosols non acidifiés. Kautzman *et al.* (2010) ont proposé une large caractérisation chimique de l'AOS formé lors de la photooxydation du naphthalène ainsi que l'impact de la présence de NO_x sur la réactivité. L'importance de l'effet de l'acidité sur la composition de l'AOS à travers les processus réactionnels a beaucoup été rapportée dans le cas de l'oxydation de composés biogéniques et a notamment été en partie expliqué par la présence de réactions catalysées par des acides à travers des processus d'hydratation (Jang et Kamens, 2001 ; Jang *et al.*, 2003 ; Chan *et al.*, 2011), des ouvertures d'époxydes (Mael *et al.*, 2015 ; Kuwata *et al.*, 2015 ; Gaston *et al.*, 2014), la formation d'hémiacétal (Liggio *et al.*, 2005 ; Loeffler *et al.*, 2006) ou des réactions de condensation aldolique (Sareen *et al.*, 2010 ; Kundu *et al.*, 2012 ; Shapiro *et al.*, 2009).

L'identification d'époxydes ainsi que leur voies de formation suite à la photooxydation du naphthalène ont déjà été proposées lors d'études précédentes (Chan *et al.*, 2009 ; Sasaki *et al.*, 1997 ; Bunce *et al.*, 1997 ; Kautzman *et al.*, 2010 ; Lee et Lane, 2009 ; Wang *et al.*, 2007a). La formation des époxydes ainsi que la caractérisation de leurs produits d'ouverture à travers une catalyse acide, proposées dans cette étude, sont présentées sur la Figure IV.18.

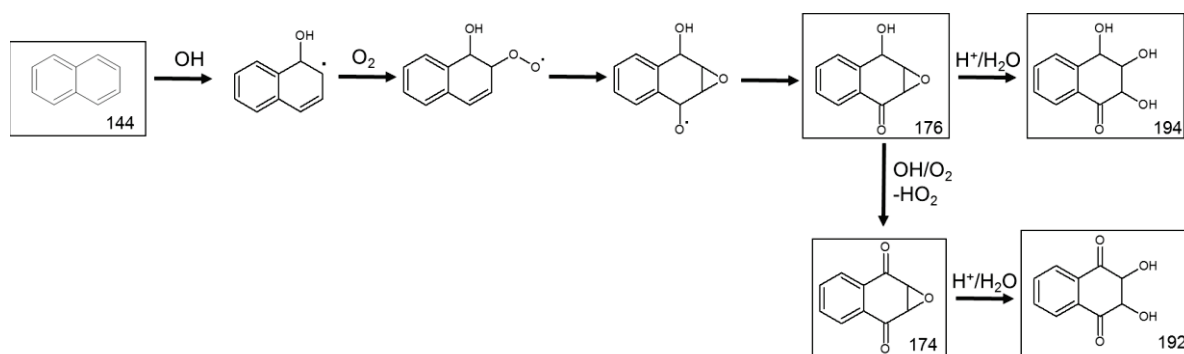


Figure IV.18 : Proposition de mécanismes de formation des composés $C_{10}H_8O_4$ (MM 192) et $C_{10}H_{10}O_4$ (MM 194) à travers l'ouverture d'époxydes par catalyse acide.

D'autres réactions dépendantes de l'acidité ont été identifiées lors de ce travail. Des réactions d'hydratation ont pu être identifiées et sont présentées dans les Figures IV.19 et IV.20.

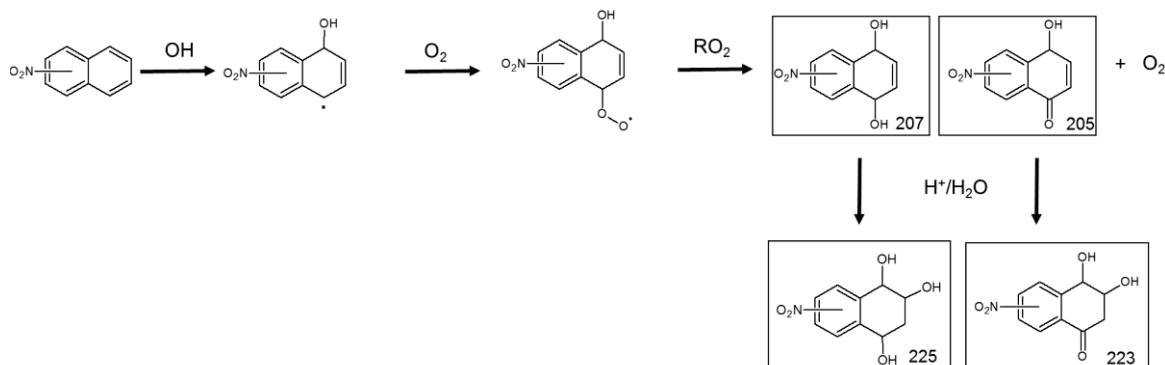


Figure IV.19 : Proposition de mécanisme de formation des molécules $C_{10}H_9NO_3$ (MM 223) et $C_{10}H_{11}NO_5$ (MW 225) à travers des processus d'hydratation.

La formation des composés présentés ici a été identifiée comme étant plus importante en conditions acides quelle que soient les conditions d'humidité relative. Ceci a aussi été le cas pour les organosulfates mesurés dans cette étude. La formation des organosulfates a été étudiée par différents groupes qui ont montré leur formation suite à l'oxydation de composés biogéniques. Leur formation a été rapportée comme étant issue de l'ouverture par catalyse acide d'époxydes (linuma *et al.*, 2009 ; Surratt *et al.*, 2010 ; Minerath et Elrod, 2009a ; Minerath *et al.*, 2009b) mais aussi par réaction en phase aqueuse en présence du radical sulfate (Rudzinski *et al.*, 2009 ; Perri *et al.*, 2010 ; Nozière *et al.*, 2010). La formation d'organosulfates à travers l'ouverture par catalyse acide des époxydes n'a pas été mise en évidence dans ce travail. Une proposition de mécanisme décrivant la formation des organosulfates détectés ici est décrite ci-dessous (Figure IV.20). Le mécanisme proposé repose sur la formation du 1-naphtol par oxydation par le radical OH. Selon les concentrations en NOx, l'addition du radical OH sur un cycle aromatique suivi de l'addition d'oxygène peut ensuite conduire à des réactions de recombinaison de radicaux peroxy de type $RO_2 + RO_2$ et à la formation de cétone et de son alcool conjugué. H_2SO_4 va ensuite s'ajouter

sur la double liaison, probablement à travers une protonation suivie par l'addition de HSO_4^- . L'addition de NO_2 sur l'organosulfate de masse moléculaire MM 276 pourrait expliquer la formation de l'organosulfate MM 320. La déshydratation de l'organosulfate MM 276 pourrait quant à elle expliquer la formation de l'organosulfate MM 258. Ce mécanisme peut permettre d'expliquer la formation plus importante des organosulfates en présence de particules acidifiées, ou de sulfate d'ammonium par la présence de NH_4^+ pouvant donner un proton. Néanmoins, la formation d'organosulfates en présence de sulfate de magnésium, sans ajout d'acidité, ne peut pas être expliquée par cette proposition. Aussi de futures études devront être menées afin d'appréhender et de déterminer la formation d'organosulfates, peut-être à travers des processus radicalaires.

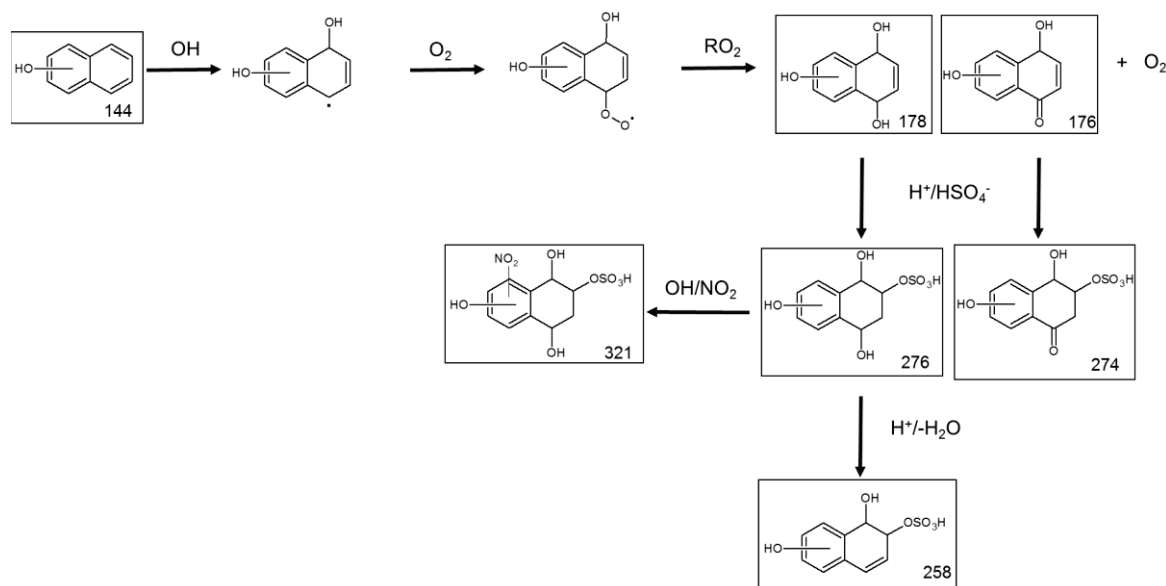


Figure IV.20 : Proposition de mécanisme de formation des organosulfates issus de la photooxydation du naphthalène à partir de processus d'hydratation.

L'identification au niveau moléculaire de réactions catalysées par des acides pourrait en partie expliquer l'action de l'acidité sur la formation d'aérosol organique secondaire et la plus grande abondance de certains produits d'oxydation en phase particulaire. Néanmoins, des études complémentaires seront nécessaires afin d'isoler ces réactions dans le but de mieux comprendre leur dépendance à l'acidité, au type de particules d'ensemencement utilisée et à l'humidité relative. Des études complémentaires seront aussi nécessaires pour mieux comprendre l'impact de ces conditions expérimentales sur les processus physiques.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'aérosol organique en lien avec la problématique des composés aromatiques polycycliques, en se focalisant plus particulièrement sur leurs sources, processus et impacts. Ce travail s'inscrit dans un contexte de qualité de l'air, mais aussi de réchauffement climatique. Afin de mieux comprendre et caractériser la formation et le devenir des CAP dans l'atmosphère, deux approches expérimentales complémentaires ont été mises en œuvre au niveau moléculaire.

Une première collaboration a été effectuée dans le cadre d'un monitorat d'entreprise avec Alexandre Albinet de l'INERIS. Celle-ci a porté sur l'étude de l'aérosol organique, à travers la mesure (pendant un an) des CAP sur le site de fond urbain de Grenoble-Les Frênes. Cette caractérisation réalisée au niveau moléculaire, en phases gazeuse (G) et particulaire (P), a notamment mis en évidence l'importance des composés OHAP dans l'atmosphère. En effet, les résultats obtenus montrent que leurs concentrations sont du même ordre de grandeur que celles des HAP, alors que les NHAP présentent des niveaux 50 à 100 fois plus faibles. Ce travail porté sur une année entière a permis d'étudier la variabilité annuelle des concentrations atmosphériques (G+P) de ces composés. Il a été montré que les CAP sont globalement plus abondants dans l'atmosphère en automne et en hiver (période « froide »), du fait de l'importance de leurs émissions primaires, liées au chauffage résidentiel et plus particulièrement au chauffage au bois, mais aussi à cause des phénomènes d'inversion thermique, entraînant l'accumulation des polluants dans la vallée de Grenoble. La hausse des concentrations de ces composés observée en hiver conduit alors à une plus grande exposition de la population au risque cancérigène. Une estimation de ce risque a été proposée dans ce travail.

La répartition des CAP semi-volatils entre les phases gazeuse et particulaire est apparue être fortement dépendante de la température conduisant, en hiver, à des concentrations plus importantes des composés en phase particulaire. En périodes printanière et estivale (période « chaude »), les CAP ont été mesurés en plus faibles concentrations, du fait notamment de la baisse de leurs émissions par le secteur résidentiel mais aussi de l'augmentation de l'activité photochimique, entraînant leur plus grande dégradation dans l'atmosphère. Pendant cette période, la baisse des concentrations génère une diminution de l'exposition de la population au risque cancérigène. Cependant, la nature de cette exposition est modifiée : elle est caractérisée par une contribution plus importante des NHAP et OPAH, ayant un risque mutagène potentiellement plus important que les HAP, mais aussi par une contribution plus importante de la phase gazeuse dans l'exposition globale de la population à ces composés.

La caractérisation des sources de CAP dans l'atmosphère et notamment de leurs origines primaire et/ou secondaire a été évaluée au cours de ce travail. La mesure sur une année entière du rapport [(2+3)-nitrofluoranthène]/[1-nitropyrene], utilisé pour estimer l'origine primaire ou

secondaire des NHAP, a permis d'identifier des périodes favorables à la formation de ces composés par des processus de chimie secondaire. Sur l'ensemble de l'année 2013, les valeurs de cet indicateur sont parfois inattendues, indiquant la présence de processus secondaires en été mais aussi une forte contribution de ces processus en fin d'hiver et début de printemps. La formation de CAP par des processus secondaires pendant cette période peut notamment être expliquée par la concomitance de fortes émissions de HAP parents et du redémarrage de l'activité photochimique. La double origine des OHAP et NHAP, couplée à la présence simultanée de processus primaires et secondaires tout au long de l'année, compliquent fortement la discrimination de leurs sources. En hiver, lors d'épisodes de pollution particulaire (par ex. en décembre 2013), l'augmentation des concentrations de composés primaires (1-nitropyrene, EC, NO...) mais aussi secondaires (2-nitrofluoranthène, (E)-2-formylcinnamaldéhyde, phthalaldéhyde) a mis en évidence la simultanéité de ces processus et la difficulté à les discriminer. De plus, lors de cette pollution hivernale, une hausse importante des concentrations de certains composés et plus particulièrement des OHAP a permis de démontrer que cette période était aussi propice à des processus secondaires spécifiques aux OHAP. Lors de cette étude, des marqueurs moléculaires de processus comme les (E)-2-formylcinnamaldéhyde, 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one, 3-nitrophénanthrène, 5-nitroacenaphtène ainsi que l'anhydride-1,8-naphthalique pourraient être utilisés comme marqueurs de chimie secondaire. Parmi ces derniers composés, la 6H-dibenzo[b,d]pyran-6-one est apparue comme particulièrement intéressante.

Lors de cette thèse, une nouvelle collaboration a été entreprise avec Jason Surratt et Matthieu Riva de l'Université de Caroline du Nord (UNC), dans le cadre d'une bourse de mobilité du LabEx COTE. Elle a eu pour but d'identifier de nouveaux marqueurs de chimie secondaire et plus particulièrement de la formation d'aérosols organiques secondaires, initiés suite à la photooxydation de HAP en phase gazeuse. La réactivité des naphthalène et 2-méthyl-naphthalène, deux des HAP parmi les plus abondants en phase gazeuse, a été étudiée en chambre de simulation atmosphérique. Ces expériences ont été effectuées dans des conditions expérimentales tendant à se rapprocher au mieux des conditions atmosphériques, notamment à travers l'utilisation de particules d'ensemencement sulfatées, l'irradiation solaire naturelle et des conditions d'humidité relative variées. A notre connaissance, aucune étude de la photooxydation de HAP en conditions humides n'avait été rapportée jusqu'ici dans la littérature. A travers l'oxydation des naphthalène et 2-méthyl-naphthalène en phase gazeuse et la formation consécutive d'AOS, l'identification de nouveaux produits d'oxydation a été effectuée par UPLC/ESI/Q-TOF-MS. La formation de composés organosoufrés de type sulfates ($-\text{OSO}_3\text{H}$) et sulfonates ($-\text{SO}_3\text{H}$) a été mise en évidence pour les deux HAP. La photooxydation du naphthalène a conduit à l'identification de 4 composés organosulfates m/z 257,0139 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{S}^-$), m/z 273,0063 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{S}^-$), m/z 275,0228 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$) et m/z 320,0021 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_9\text{S}^-$) et de deux sulfonates m/z 172,9905 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$) et m/z 184,9903 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$). La photooxydation du 2-méthyl-naphthalène a quant à elle conduit à l'identification de 4 organosulfates m/z 217,9751 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_6\text{S}^-$), m/z 231,0333 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}^-$), m/z 287,0243 ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S}^-$)

) et m/z 289,0330 ($C_{11}H_{13}O_7S^-$) et 9 sulfonates m/z 172,9905 ($C_6H_5O_4S^-$), m/z 184,9903 ($C_7H_5O_4S^-$), m/z 187,0066 ($C_7H_7O_4S^-$), m/z 199,0052 ($C_8H_7O_4S^-$), m/z 200,9851 ($C_7H_5O_5S^-$), m/z 214,9997 ($C_8H_7O_5S^-$), m/z 227,0009 ($C_9H_7O_5S^-$) m/z 228,9804 ($C_8H_5O_6S^-$) et m/z 229,0159 ($C_9H_9O_5S^-$). La formation de produits de type sulfonate est très intéressante, d'autant plus qu'un grand nombre de composés a été identifié dans le cas du 2-méthylnaphtalène. De façon générale, la formation de composés soufrés est apparue dépendante des conditions expérimentales. Ainsi, pour les deux HAP étudiés, il a été observé que celle-ci est favorisée en présence de particules acidifiées. Dans le cas du naphtalène, cet effet est plus marqué en conditions de forte humidité et en présence de particules de sulfate d'ammonium. De plus, ces observations sont encore renforcées en présence de sulfate d'ammonium acidifié, par rapport au sulfate de magnésium acidifié en conditions humides. Dans le cas du 2-méthylnaphtalène cette tendance n'a pas été observée. Certains de ces composés organosoufrés ont été aussi identifiés pour la première fois sur des particules d'air ambiant, provenant de deux zones urbaines, situées à Lahore (Pakistan) et Pasadena (USA), démontrant leur potentiel comme marqueurs de chimie secondaire et/ou de formation d'AOS à partir des HAP.

La deuxième partie de cette collaboration a consisté en l'investigation des propriétés optiques de l'AOS formé, suite à la photooxydation des HAP en phase gazeuse, à travers l'étude de la formation de Brown Carbon. Il a été observé que l'aérosol formé en chambre suite aux réactions des naphtalène et 2-méthylnaphtalène absorbe le rayonnement UV-Visible. A l'instar de la formation des composés organosoufrés, cette absorption des AOS formés est dépendante des conditions expérimentales. Ainsi, le coefficient d'absorption massique des particules dans l'UV-Vis est plus important lorsque l'AOS est formé en présence de particules d'ensemencement acidifiées (sulfate d'ammonium ou de magnésium) en conditions humides, que ce soit pour le naphtalène ou le 2-méthylnaphtalène. Cependant, une expérience menée en conditions sèches présente une tendance différente, avec des valeurs de coefficient d'absorption plus importantes en présence de particules de sulfate de magnésium non acidifiées.

Ce travail propose pour la première fois une identification au niveau moléculaire (par UPLC/DAD/ESI/Q-TOF-MS) des chromophores responsables de l'absorption du rayonnement UV-Vis par les aérosols organiques secondaires formés suite à la photooxydation des naphtalène et 2-méthylnaphtalène. Les résultats obtenus montrent que les composés nitrés participent à hauteur de 48 à 60 % à l'absorption globale des échantillons dans l'UV-Vis. Les nitro-phénols contribuent quant à eux à hauteur de 80 à 100 % de l'absorption induite par les composés nitrés. Dans le cas spécifique du naphtalène, des molécules de structure oligomérique participent à cette absorption à hauteur de 30 %. Pour le 2-méthylnaphtalène, des composés de types sulfate et sulfonate contribuent aussi à cette absorption mais dans une moindre mesure. La plus grande absorption observée pour l'AOS formé en présence de particules acidifiées se justifie par la plus grande concentration de composés chromophores plutôt que par la présence de nouvelles molécules absorbant dans le domaine UV-Vis. Pour mieux comprendre ces observations, une caractérisation

plus poussée des phases gazeuse et particulaire a été entreprise dans le cas du naphthalène. Celle-ci a notamment permis de mettre en évidence la formation de molécules qui n'avaient jamais été rapportées jusqu'ici dans la littérature. Ce travail a aussi mis en évidence qu'en conditions humides et en présence de particules sulfatées, le transfert gaz/particules des composés identifiés est plus important en présence de particules acidifiées. En conditions sèches, cette tendance est moins marquée et semble être dépendante du composé considéré. Afin de mieux cerner l'importance de la nature des particules d'ensemencement, une comparaison entre les particules de sulfates de magnésium et d'ammonium a permis de montrer que la présence de ces composés particuliers est légèrement plus importante en présence de sulfate d'ammonium, montrant le rôle de l'acidité dans les réactions mises en œuvre lors de la photooxydation du naphthalène. Au cours de ce travail, des réactions catalysées par des acides comme des réactions d'ouverture d'époxyde ou des réactions d'hydratation ont été proposées pour expliquer en partie, la plus grande abondance de composés organiques secondaires au sein de l'aérosol.

Du fait de la grande diversité de ce travail de thèse, une multitude de pistes de recherche et de perspectives peut être proposée :

- L'identification de composés organosoufrés et leur utilisation potentielle comme marqueurs spécifiques de chimie secondaire des HAP devra être confrontée à des mesures à l'émission, afin d'identifier si ces molécules n'ont pas d'origine primaire. Leur utilisation comme marqueurs de processus secondaires pourra ensuite être appliquée sur le terrain à travers la mesure de ces composés dans différents types d'atmosphère (urbaines, rurale, polaire, etc.) afin de mieux comprendre les cycles biogéochimiques des CAP.

- L'utilisation d'un composé comme marqueur nécessite de connaître sa réactivité et son temps de vie moyen dans l'atmosphère. Ainsi, l'étude de la réactivité des composés organosoufrés issus de l'oxydation des polyaromatiques, à la fois en phases gazeuse, particulaire ou aqueuse, avec différents oxydants atmosphériques ou par photolyse pourrait apporter des données quant à la limite de l'utilisation de ces composés comme marqueurs. Cette étude pourrait aussi être étendue à d'autres composés proposés comme marqueurs d'AOS issus de la photooxydation des HAP, comme le 4-nitro-1-naphtol ou l'acide phtalique. De plus, ces études de réactivité pourraient être effectuées sur des temps très courts (μ s à ms) permettant la détection d'espèces radicalaires en utilisant le TOF-MS pulsé couplé à une détection UV en ligne, en cours de développement à Bordeaux.

- L'étude des réactions des produits de première génération du naphthalène dans différentes conditions expérimentales (acidité, nature des particules d'ensemencement ou encore humidité relative) pourrait apporter de nouvelles données dans la compréhension des processus mis en jeu, notamment dans la formation de composés organosoufrés mais aussi des composés nitrés participant à la formation de Brown Carbon en lien avec l'AOS.

- La mesure sur le terrain, à une plus grande résolution temporelle, des composés marqueurs identifiés dans cette étude, en période estivale mais aussi en fin d'hiver et début de printemps, pourrait être développée afin de mieux comprendre et identifier les contributions des processus secondaires des émissions primaires de ces composés. De plus, l'application de méthodes de détermination de source comme la Chemical Mass Balance (CMB) ou la Positive Matrix Factorization (PMF) pourraient être appliquées sur l'ensemble de ces données afin de compléter nos conclusions.

- Le développement d'une méthodologie de traçage isotopique de sources (par GC/C-IR-MS) sur les produits d'oxydation des HAP et plus particulièrement les OHAP qui sont aussi abondants dans l'atmosphère que les HAP, pourrait permettre aussi de mieux connaître leurs sources dans l'atmosphère.

- Enfin, une étude spécifique et complète des propriétés mutagènes et cancérigènes des produits d'oxydation des HAP devrait permettre de mieux appréhender leurs impacts sur la santé en termes d'exposition des populations.

Références

Références

- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et Villenave E., Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionization, *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1121, p. 106-113.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et Villenave E., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, *Science of The Total Environment*, 2007, vol. 384, p. 280-292.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning, *Atmospheric Environment*, 2008a, vol. 42, p. 43-54.
- Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: Particle size distribution, *Atmospheric Environment*, 2008b, vol. 42, p. 55- 64.
- Albinet A., Nalin F., Tomaz S., Beaumont J. et Lestremay F., A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS, 2014, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, vol. 406, n° 13, p. 3131-3148.
- Alebić-Juretić A., Cvitas T. et Klasinc L., Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier, *Environmental Science and Technology*, 1990, vol. 24, p. 62-66.
- Allen J.O., Dookeran N.M., Taghizadeh K., Lafleur A.L., Smith K.A. et Sarofim A.F., Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, p. 1023-1031.
- Allen J.O., Dookeran N.M., Taghizadeh K., Lafleur A.L., Smith K.A. et Sarofim A.F., Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2064- 2070.
- Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D. et Schenck F.J., Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *Journal of AOAC International*, 2003, vol. 86, n° 2, p. 412-431.
- Andreae M.O. et Gelencsér A., Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, vol. 6, p. 3131-3148.
- ANSES, Valeur toxicologique de référence par inhalation pour le naphtalène, Avis de l'Anses, 2013, <https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/CHIM2009sa0345Ra.pdf> (consulté le 14/05/2015)
- Arce R. et Morel M., Phototransformations of dinitropyrene isomers on models of the atmospheric particulate matter, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 75, p. 171-178.

- Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M., Ramdahl T. et Pitts Jr.J.N., The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x, *Atmospheric Environment* (1967), 1986, vol. 20, p. 2339-2345.
- Arey J., Zielinska B., Atkinson R. et Aschmann S.M., Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1989, vol. 21, p. 775-799.
- Aschmann S.M., Arey J. et Atkinson R., Study of the atmospheric chemistry of 2-formylcinnamaldehyde, *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 117, p. 7876-7886.
- Atkinson R., Arey J., Zielinska B. et Aschmann S.M., Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N₂O₅ with naphthalene and biphenyl, *Environmental Science and Technology*, 1987, vol. 21, p. 1014-1022.
- Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J. et Zielinska B., Gas-phase atmospheric chemistry of 1-and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone, *Atmospheric Environment*, 1989, vol. 23, p. 2679-2790.
- Atkinson R., Arey J., Zielinska B. et Aschmann S.M., Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene-d₈, fluoranthene-d₁₀, and pyrene, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1990, vol. 22, p. 999-1014.
- Atkinson R. et Arey J., Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environmental Health and Perspectives*, 1994, vol. 102, p. 117-126.
- Atkinson R. et Arey J., Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH and NO₃ Radicals, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, vol. 27, p. 15-40.
- Attygalle A.B., Garcia-Rubio S., Ta J. et Meinwald J., Collisionally-induced dissociation mass spectra of organic sulfate anions, *Journal of Chemical Society*, 2001, vol. 4, p. 498-506.
- Bamford H.A. et Baker J.E., Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 2077-2091.
- Bamford A.H., Bezabeh D.Z., Schantz M.M., Wise S.A. et Baker J.E., Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials, *Chemosphere*, 2003, vol. 50, p. 575-587.
- Bandowe B.A.M., Meusel H., Huang R., Ho K., Cao J., Hoffmann T. et Wilcke W., PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment, *Science of The Total Environment*, 2014, vol. 473-474, p. 77-87.
- Barbas J.T., Sigman M.E. et Dabestani R., Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel, *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, p. 1776-1780.
- Barco-Bonilla N., Martínez Vidal J.L., Garrido Frenich A. et Romero-González R., Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *Talanta*, 2009, vol. 78, p.156-164.
- Bari M.A., Baumbach G., Kuch B. et Scheffknecht G., Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 3823-3832.

- Bari M.A., Baumbach G., Brodbeck J., Struschka M., Kuch B., Dreher W. et Scheffknecht G., Characterisation of particulates and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in wintertime wood-fired heating in residential areas, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 7637-7634.
- Bayona J.M., Markides K.E. et Lee M.L., Characterization of polar polycyclic aromatic compounds in a heavy-duty diesel exhaust particulate by capillary column gas chromatography and high-resolution mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 1988, vol. 22, p. 1440-1447.
- Becouze C., Wiest L., Baudot R., Bertrand-Krajewski J.-L. et Cren-Olivé C., Optimisation of pressurised liquid extraction for the ultra-trace quantification of 20 priority substances from the European Water Framework Directive in atmospheric particles by GC-MS and LC-FLD-MS/MS, *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 693, p. 47-53.
- Bedjanian Y., Nguyen M.L. et Le Bras G., Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 1754-1760.
- Behymer T.D. et Hites R.A., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates, *Environmental Science and Technology*, 1985, vol. 19, p. 1004-1006.
- Behymer T.D. et Hites R.A., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash, *Environmental Science and Technology*, 1988, vol. 22, p. 1311-1319.
- Benbrahim-Tallaa L., Baan R.A., Grosse Y., Lauby-Secretan B., El Ghissassi F., Bouvard V., Guha N., Loomis D. et Straif K., Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes, *The Lancet Oncology*, 2012, vol. 13, p. 663-664.
- Bezabeh D.Z., Bamford A.H., Schantz M.M. et Wise S.A., Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization, *Analytical and Bioanalytical chemistry*, 2003, vol. 375, p. 381-388.
- Böge O., Miao Y., Plewka A. et Herrmann H., Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study, *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, p. 2501-2509.
- Borrás E. et Tortajada-Genaro L.A., Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 47, p. 154-163.
- Boström C.E., Gerde P., Hanberg A., Jernström B., Johansson C., Kyrklund T., Rannug A., Törnqvist M., Victorin K. et Westerhlof R., Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air, *Environmental Health Perspectives*, 2002, vol. 110, p. 451-488.
- Brahmia O. et Richard C., Phototransformation of 1,4-naphthoquinone in aqueous solution, *Photochemical Photobiology Science*, 2003, vol. 2, p. 1038-1043.
- Brown J.S., Gordon T., Price O. et Asgharian B., Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment, *Particle and Fiber Toxicology*, 2013, vol. 10-12.
- Bruns E.A., Krapf M., Orasche J., Huang Y., Zimmermann R., Drinovec L., Mocnik G., El-Haddad I., Slowik J.G., Dommen J., Baltensperger U. et Prévôt A.S.H., Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol.15, p. 2825-2841.

- Brussol C., Duane M., Carlier P. et Kotzias D., Photo-Induced OH products on SiO₂. Reactions of naphthalene and its oxidation, *Environmental Science and Pollution Research*, 1999, vol. 6, p. 136-140.
- Bunce N.J., Liu L. et Zhu J., Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2252-2259.
- Cai S.-S., Stevens J. et Syage J.A., Ultra high performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry for high-sensitivity analysis of US Environmental Protection Agency sixteen priority pollutant polynuclear aromatic hydrocarbons in oysters, *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1227, p. 138-144.
- Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J. et Yarwood G., *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons*, 2002.
- Camino-Sánchez F.J., Zafra-Gómez A., Pérez-Trujillo J.P., Conde-González J.E., Marques J.C. et Vélchez J.L., Validation of a GC-MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction, *Chemosphere*, 2011, vol. 84, n°7, p. 869-881.
- Carlton A.G., Wiedinmyer C. et Kroll J.H., A review of secondary organic aerosols (SOA) formation from isoprene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 4987-5005.
- Carrara M., Wolf J.-C. et Niessner R., Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295–523 K, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 3878-3885.
- Carrara M. et Niessner R., Impact of a NO₂-regenerated diesel particulate filter on PAH and NPAH emissions from an EURO IV heavy duty engine, *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, vol. 13, p. 3373-3379.
- Cazaunau M., Le Ménach K., Budzinski H. et Villenave E., Atmospheric heterogeneous reactions of benzo[a]pyrene, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2010, vol. 224, p. 1151-1170.
- Chakrabarty R.K., Moosmüller H., Chen L.-W.A., Lewis K., Arnott W.P., Mazzoleni C., Dubey M.K., Wold C.E., Hao W.H. et Kreidenweis S.M., Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 6363-6370.
- Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crounse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 3049-3060.
- Chan M.N., Surratt J.D., Chan A.W.H., Schilling K., Offenberg J.H., Lewandowski M., Edney E.O., Kleindienst T.E., Jaoui M., Edgerton E.S., Tanner R.L., Shaw S.L., Zheng M., Knipping E.M. et Seinfeld J.H., Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from β -caryophyllene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 1735-1751.
- Chan K.M., Huang D.D., Li Y.J., Chan M.N., Seinfeld J.H. et Chan C.K., Oligomeric products and formation mechanisms from acid-catalyzed reactions of methyl vinyl ketone on acidic sulfate particles, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2013, vol. 70, p. 1-18.
- Chen W. et Zhu T., Formation of nitroanthracene and anthraquinone from the heterogeneous reaction between NO₂ and anthracene adsorbed on NaCl particles, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 8671-8678.

Chen Y., Zhi G., Feng Y., Tian C., Bi X., Li J. et Zhang G., Increase in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions due to briquetting: A challenge to the coal briquetting policy, *Environmental Pollution*, 2015, vol. 204, p. 58-63.

Chhabra P.S., Lambe A.T., Canagaratna M.R., Stark H., Jayne J.T., Onasch T.B., Davidovits P., Kimmel J.R. et Worsnop D.R., Application of high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry measurements to estimate volatility distributions of α -pinene and naphthalene oxidation products, *Atmospheric Measurements Techniques*, 2015, vol. 8, p. 1-18.

Cho A.K., Di Stefano E., You Y., Rodriguez C.E., Schmitz D.A., Kumagai Y., Miguel A.H., Eiguren-Fernandez A., Kobayashi T., Avol E. et Froines J.R., Determination of four quinones in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM_{2.5}, *Aerosol Science and Technology*, 2004, vol. 38, p. 68-81.

Choudhury D.R., Characterization of polycyclic ketones and quinones in diesel emission particulates by gas chromatography/mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 1982, vol. 16, p. 102-106.

Christoffersen T.S., Hjorth J., Horie O., Jensen N.R., Kotzias D., Molander L.L., Neeb P., Ruppert L., Winterhalter R., Virkkula A., Wirtz K. et Larsen B.R., Cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene, *Atmospheric Environment*, 1998, vol. 32, p. 1657-1661.

Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Zacchei P., Miguel A.H. et De Castro Vasconcellos P., Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 1996, vol. 101, p. 19567-19581.

Claeys M., Vermeylen R., Yasmeen F., Gómez-González Y., Chi X., Maenhaut W., Mészáros T. et Salma I., Chemical characterization of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionization mass spectrometry, *Environmental Chemistry*, 2012, vol. 9, p. 273-284.

Clifford G.M., Hadj-Aïssa A., Healy R.M., Mellouki A., Muñoz A., Wirtz K., Reviejo M.M., Borrás E. et Wenger J.C., The atmospheric photolysis of o-tolualdehyde, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 9646-9657.

Cochran R.E., Dongari N., Jeong H., Beránek J., Haddadi S., Shipp J. et Kubátová A., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products, *Analytica Chimica Acta*, 2012, vol. 740, p. 93-103.

Cohan A., Eiguren-Fernandez A., Miguel A.H. et Dabsub D., Secondary organic aerosol formation from naphthalene roadway emissions in the South Coast Air Basin of California, *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 52, p. 206-224.

Cope V.W. et Kalkwarf D.R., Photooxidation of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and pyrenequinones coated on glass surfaces, *Environmental Science and Technology*, 1987, vol. 21, p. 643-648.

Cvetković A., Jovasević-Stojanović M., Marković D. et Ristovski Z., Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Belgrade, Serbia, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 112, p. 335-343.

Cvrcková O. et Ciganeck M., Photostability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in dichloromethane and isooctane solutions, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2005, vol. 25, p. 141-156.

Czoschke N.M., Jang M. et Kamens R.M., Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 4287-4299.

Darer A.I., Cole-Filipiak N.C., O'Connor A.E. et Elrod M.J., Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 1895-1902.

Degrendele C., Okonski K., Melymuk L., Landlová L., Kukučka P., Cupr P. et Klánová J., Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: implications for cancer risks from inhalation, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 98, p. 410-416.

Delgado-Saborit J.M., Alam M.S., Godri Pollitt K.J., Stark C. et Harrison R.M., Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 77, p. 974-982.

Delmas R., Mégie G. et Peuch V.H., *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin, 2005.

Del Rosario Sienra M., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter, *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, p. 2374-2384.

Desert Research Institute SOP, Analysis of semi-volatile organic compounds by GC-MS, 2008.

Desyaterik Y., Sun Y., Shen X., Lee T., Wang X., Wang T. et Collett Jr J.L., Speciation of "brown" carbon in cloud water impacted by agricultural biomass burning in eastern China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, vol. 118, p. 7389-7399.

Di Filippo P., Riccardi C., Pomata D. et Buiarelli F., Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl-derivatives associated with a size-segregated urban aerosol, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2742-2749.

Di Filippo P., Pomata D., Riccardi C., Buiarelli F. et Gallo V., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated urban aerosol, *Journal of Aerosol Science*, 2015, vol. 87, p. 126-134.

Dimashki M., Harrad S. et Harrison R.M., Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities, *Atmospheric Environment*, 2000, vol. 34, p. 2459-2469.

Ding J., Zhong J., Yang Y., Li B., Shen G., Su Y., Wang C., Li W., Shen H., Wang B., Wang R., Huang Y., Zhang Y., Cao H., Zhu Y., Simonich S.L.M. et Tao S., Occurrence and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in a rural Chinese home through biomass fueled cooking, *Environmental Pollution*, 2012, vol. 169, p. 160-166.

Doornaert B. et Pichard A., Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes: approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique—FET) et approche par mélanges. Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes: valeurs toxicologiques de référence (VTR), 2006, [en ligne], Disponible sur : http://www.ineris.fr/centredoc/HAP_4.pdf (consulté le 10.07.15).

Durant J.L., Busby Jr.W.F., Lafleur A.L., Penman B.W. et Crespi C.L., Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, *Mutation Research - Genetic Toxicology*, 1996, vol. 371, p. 123-157.

Durant J.L., Lafleur A.L., Plummer E.F., Taghizadeh K., Busby Jr.W.F. et Thilly W.G., Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles, *Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, p.1894-1906.

Edney E.O., Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenbergh J.H., Wang W. et Claeys M., Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 5281-5289.

El Haddad I., D'Anna B., Temime-Roussel B., Nicolas M., Boreave A., Favez O., Voisin D., Sciare J., George C., Jaffrezo J.-L., Wortham H. et Marchand N., Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: Case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, n° 15, p. 7875-7894.

Enya T., Suzuki H., Watanabe T., Hirayama T. et Hisamatsu Y., 3-Nitrobenzantrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 2772-2776.

Eriksson A.C., Nordin E.Z., Nyström R., Pettersson E., Swietlicki E., Bergvall C., Westerholm R., Boman C. et Pagels J.H., Particulate PAH emissions from residential biomass combustion time-resolved analysis with aerosol mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 7143-7150.

Esteve W., Budzinski H. et Villenave E., Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 µm calibrated graphite particles, *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, p. 6063-6072

Esteve W., Budzinski H. et Villenave E., Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a, *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, p. 201-211.

European Committee for Standardization (CEN), EN 15549:2008 - Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in air, CEN, Brussels (Belgium), 2008.

European Committee for Standardization (CEN), TR 16269: 2011- Ambient air quality-Guide for the measurement of anions and cations in PM_{2.5}, CEN, Brussels (Belgium), 2011.

European Committee for Standardization (CEN), TS-16645: 2014- Air ambient – Méthode pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indeno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène, CEN, Brussels (Belgium), 2014.

European Official Journal, Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005): L23:3–16.

Fally S., Carleer M. et Vandaele A.C., UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, vol. 110, p. 766-782.

Fan Z., Kamens R.M., Jianxin H.U., Zhang J. et Mcdow S., Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight, *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, p. 1358-1364.

- Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C. et D'Anna B., Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, n° 12, p. 5295-5314.
- Feilberg A. et Nielsen T., Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2000, vol. 34, p. 789-797.
- Feilberg A. et Nielsen T., Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols, *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, p. 108-113.
- Feng J., Li M., Zhang P., Gong S., Zhong M., Wu M., Zheng M., Chen C., Wang H. et Lou S., Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 79, p. 614-622.
- Fernandez P. et Bayona J.M., Use of off-line gel permeation chromatography-normal-phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment), *Journal of Chromatography*, 1992, vol. 625, p. 147-149.
- Fine P.M., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States, *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, p. 2665-2675.
- Fine P.M., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Southern United States, *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, p. 1442-1451.
- Fine P.M., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environmental Engineering Science*, 2004, vol. 21, p. 705-721.
- Finlayson-Pitts B.J. et Pitts J.N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*, Academic Press, 2000.
- Fiore A.M., Naik V., Spracklen D.V., Steiner A., Unger N., Prather M., Bergmann D., Cameron-Smith P.J., Cionni I., Collins W.J., Dalsøren S., Eyring V., Folberth G.A., Ginoux P., Horowitz L.W., Josse B., Lamarque J.-F., MacKenzie I.A., Nagashima T., O'Connor F.M., Righi M., Rumbold S.T., Shindell D.T., Skeie R.B., Sudo K., Szopa S., Takemurat T. et Zeng G., Global air quality and climate, *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, p. 6663-6683.
- Fioressi S. et Arce R., Photochemical transformations of benzo[e]pyrene in solution and adsorbed on silica gel and alumina surfaces, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 3646-3655.
- Fitzpatrick E.M., Ross A.B., Bates J., Andrews G., Jones J.M., Phylaktou H., Pourkashanian M. et Williams A., Emission of oxygenated species from the combustion of pine wood and its relation to soot formation, *Process Safety and Environmental Protection*, 2007, vol. 85, p. 430-440.
- Forsberg N.D., Wilson G.R. et Anderson K.A., Determination of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in high-fat salmon using a modified QuEChERS extraction, dispersive SPE and GC-MS, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, n°15, p. 8108-8116.
- Forstner H.J.L., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 1345-1358.

- Fountoukis C. et Nenes A., ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, vol. 7, p. 4639-4759.
- Gallimore P.J., Achakulwisut P., Pope F.D., Davies J.F., Spring D.R. et Kalberer M., Importance of relative humidity in the oxidative ageing of organic aerosols: case study of the ozonolysis of maleic acid aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 12181-12195.
- Gao Y., Chen S.B. et Yu L.E., Efflorescence relative humidity for ammonium sulfate particles, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110, p. 7602-7608.
- Garrison V.H., Majewski M.S., Foreman W.T., Genualdi S.A., Mohammed A. et Massey Simonich S.L., Persistent organic contaminants in Saharan dust air masses in West Africa, Cape Verde and the eastern Caribbean, *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 468-469, p. 530-543.
- Gaston C.J., Riedel T.P., Zhang Z., Gold A., Surratt J.D. et Thornton J.A., Reactive uptake of an isoprene-derived epoxydiol to submicron aerosol particles, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 11178-11186.
- Glasius M., Lahaniati M., Calogirou A., Di Bella D., Jensen N.R., Hjorth J., Kotzias D. et Larsen B.O.R., Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environmental Science and Technology*, 2000, vol. 34, p. 1001-1010.
- Gelencsér A., Hoffer A., Kiss G., Tombácz E., Kurdi R. et Bencze L., In-situ formation of light absorbing organic matter in cloud water, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003, vol. 45, p. 25-33.
- CRC, Grain C.F., Vapor pressure, *Handbook of chemical property estimation methods*, chapitre 14, McGraw-Hill, 1982.
- Gupta P., Harger W.P. et Arey J., The contribution of nitro- and methylnitronaphthalenes to the vapor-phase mutagenicity of ambient air samples, *Atmospheric Environment*, 1996, vol. 30, p. 3157-3166.
- Hansen A.M.K., Kristensen K., Nguyen Q.T., Zare A., Cozzi F., Nøjgaard J.K., Skov H., Brandt J., Christensen J.H., Ström J., Tunved P., Krejci R. et Glasius M., Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 7807-7823.
- Hayakawa K., Murahashi T., Akutsu K., Kanda T., Tang N., Kakimoto H., Toriba A. et Kizu R., Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne and automobile exhaust particulates, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2000, vol. 20, p. 179-190.
- Hays M.D., Fine P.M., Geron C.D., Kleeman M.J. et Gullett B.K., Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 6747-6764.
- He Q.F., Ding X., Wang X-M., Yu J-Z., Fu X.-X., Liu T.-Y., Zhang Z., Xue J., Chen D.-H., Zhong L.-J. et Donahue N.M., Organosulfates from pinene and isoprene over the Pearl River Delta, south China: seasonal variation and implication in formation mechanisms, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 9236-9245.
- Healy R.H., Chen Y., Kourtchev I., Kalberer M., O'Shea D. et Wenger J.C., Rapid formation of secondary organic aerosol from the photolysis of 1-nitronaphthalene: role of naphthoxy radical self-reaction, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 11813-11820.

Hedberg E., Kristensson A., Ohlsson M., Johansson C., Johansson P.A., Swietlicki E., Vesely V., Wideqvist U. et Westerholm R., Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove, *Atmospheric Environment*, 2002, vol. 36, p. 4823-4837.

Heeb N.V., Schmid P., Kohler M., Gujer E., Zennegg M., Wenger D., Wichser A., Ulrich A., Gfeller U., Honegger P., Zeyer K., Emmenegger L., Petermann J.-L., Czerwinski J., Mosimann T., Kasper M. et Mayer A., Secondary effects of catalytic diesel particulate filter: conversion of PAHs versus formation of Nitro-PAHs, *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, p. 3773-3779.

Helaleh M.I.H. et Al-Rashdana A., Automated pressurized liquid extraction (PLE) and automated power-prep™ clean-up for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, organo-chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine samples, *Analytical Methods*, 2013, vol. 5, p. 1617-1622.

Helmig D., Arey J., Atkinson R., Harger W.P. et McElroy P.A., Products of the OH radical-initiated gas phase reaction of fluorine in the presence of NO_x, *Atmospheric Environment*, 1992, vol. 26A, p. 1735-1745.

Hester R.E. et Harrison R.M., *Air pollution and health*, Royal Society of Chemistry, 1998, vol. 10, p. 53.

Hoffmann T., Bandur R., Marggraf U. et Linscheid M., Molecular composition of organic aerosols formed in the α -pinene/O₃ reaction: Implications for new particle formation processes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1998, vol. 102, p. 25569-25578.

Huang W., Huang B., Bi X., Lin Q., Liu M., Ren Z., Zhang G., Wang X., Sheng G. et Fu J., Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs, from residential honeycomb coal briquette combustion, *Energy and Fuels*, 2013, vol. 28, p. 636-642.

Huang B., Liu M., Bi X., Chaemfa C., Ren Z., Wang X., Sheng G. et Fu J., Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China, *Atmospheric Pollution Research*, 2014, vol. 5, p. 210-218.

Huang L., Bohac S.V., Chernyak S.M. et Batterman S.A., Effects of fuels, engine load and exhaust after-treatment on diesel engine SVOC emissions and development of SVOC profiles for receptor modeling, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 102, p. 228-238.

Hutzler C., Luch A. et Filser J.G., Analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in complex environmental mixtures by LC-APPI-MS/MS, *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 702, p. 218-224.

IARC, Some non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some related exposures, 2010, vol. 92.

IARC, Some chemical present in industrial and consumer products, food and drinking-water, 2012, vol. 101.

IARC, Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, 2013, vol. 105.

Iinuma Y., Brüggemann E., Gnauk T., Müller K., Andrae M.O., Helas G., Parmar R. et Herrmann H., Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat, *Journal of Geophysical Research*, 2007a, vol. 112, p. D08209.

- linuma Y., Müller C., Berdt T., Böge O., Claeys M. et Herrmann H., Evidence for the existence of organosulfates from β -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2007b, vol. 41, p. 6678-6683.
- linuma Y., Müller C., Böge O., Gnauk T. et Herrmann H., The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, *Atmospheric Environment*, 2007c, vol. 41, p. 5571-5583.
- linuma Y., Böge O., Kahnt A. et Herrmann H., Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, p. 7985-7997.
- linuma Y., Böge O., Gräfe R. et Herrmann H., Methyl-nitrocatechols: atmospheric tracer compounds for biomass burning secondary organic aerosols, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 8453-8459.
- Inomata S., Fushimi A., Sato K., Fujitani Y. et Yamada H., 4-Nitrophenol, 1-nitropyrene, and 9-nitroanthracene emissions in exhaust particles from diesel vehicles with different exhaust gas treatments, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 110, p. 93-102.
- Jacobson M.Z., Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption, *Journal of Geophysical Research*, 1999, vol. 104, p. 3527-3542.
- Jakober C.A., Riddle S.G., Robert M.A., Destailats H., Charles M.J., Green P.G. et Kleeman M.J., Quinone emissions from gasoline and diesel motor vehicles, *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, p. 4548-4554.
- Jang M. et McDow S.R., Benz[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols, *Environmental Science and Technology*, 1995, vol. 29, p. 2654-2660.
- Jang M. et Kamens R.M., Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst, *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, p. 4758-4766.
- Jang M., Lee S. et Kamens R.M., Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 2125-2138.
- Jaoui M., Kleindienst T.E., Docherty K.S., Lewandowski M. et Offenberg J.H., Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a series of sesquiterpenes: α -cedrene, β -caryophyllene, α -humulene and α -farnesene with O_3 , OH and NO_3 radicals, *Environmental Chemistry*, 2013, vol. 10, p. 178-193.
- Jariyasopit N., McIntosh M., Zimmermann K., Arey J., Atkinson R., Cheong P.H.-Y., Carter R.G., Yu T.-W., Dashwood R.H. et Massey Simonich S.L., Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO_2 , NO_3/N_2O_5 , and OH radicals: Prediction, laboratory studies, and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014a, vol. 48, p. 412-419.
- Jariyasopit N., Zimmermann K., Schrlau J., Arey J., Atkinson R., Yu T.-W., Dashwood R.H., Tao S. et Massey Simonich S.L., Heterogeneous reactions of particulate matter-bound PAHs and NPAHs with NO_3/N_2O_5 , OH radicals, and O_3 under simulated long-range atmospheric transport conditions: reactivity and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, 2014b, vol. 48, p. 10155-10164.
- Jedynska A., Tromp P.C., Houtzager M.M.G. et Kooter I.M., Chemical characterization of biofuel exhaust emissions, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 505, p. 1072-1081.

- Jinxian Z., Mauldin R.F., Dunstan T.D.T., Sanders J.K., Hips A.D., Wehry E.L. et Mamantov G., Photochemistry of chrysene adsorbed on several types of particle, *Journal of Environmental Sciences*, 1995, vol. 7, p. 233-239.
- Jordan T.B. et Seen A.J., Effect of airflow setting on the organic composition on woodheater emissions, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 3601-3610.
- Kalachova K., Pulkrabova J. et Drabova L., Simplified and rapid determination of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shrimps integrated into a single method, *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 707, p. 84-91.
- Kameda T., Akiyama A., Toriba A., Tang N. et Hayakawa K., Atmospheric formation of hydroxynitropyrenes from a photochemical reaction of particle associated 1-nitropyrene, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 3325-3332.
- Kamens R., Jang M., Chien C.-J. et Leach K., Aerosol formation from the reaction of α -pinene and ozone using a gas-phase kinetics aerosol partitioning model, *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, p. 1430-1438.
- Karavalakis G., Stournas S. et Bakeas E., Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels, *Science of the Total Environment*, 2009, vol. 407, p. 3338-3346.
- Karavalakis G., Deves G., Fontaras G., Stournas S., Samaras Z. et Bakeas E., The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles, *Fuel*, 2010, vol. 89, p. 3876-3883.
- Karavalakis G., Boutsika V., Stournas S. et Bakeas E., Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions, *Science of the Total Environment*, 2011a, vol. 409, p. 738-747.
- Karavalakis G., Bakeas E., Fontaras G. et Stournas S., Effect of biodiesel origin on regulated and particle-bound PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) emissions from a Euro 4 passenger car, *Energy*, 2011b, vol. 36, p. 5328-5337.
- Kautzman K.E., Surratt J.D., Chan M.N., Chan A.W., Hersey S.P., Chhabra P.S., Dalleska, N.F., Wennberg P.O., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, p. 913-934.
- Kampf C.J., Waxman E.M., Slowik J.G., Dommen J., Pfaffenberger L., Praplan A.P., Prévôt A.S.H., Baltensperger U., Hoffmann T. and Volkamer R., Effective Henry's law partitioning and the salting constant of glyoxal in aerosols containing sulfate, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 4236-4244.
- Kawanaka Y., Matsumoto E., Wang N., Yun S.-J. et Sakamoto K., Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 7423-7428.
- Keyte I.J., Harrison R.M. et Lammel G., Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review, *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, p. 9333-9391.
- Khan M.F., Latif M.T., Lim C.H., Amil N., Jaafar S.A., Dominick D., Nadzir M.S.M., Sahani M. et Tahir N.M., Seasonal effect and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 106, p. 178-190.

- Kielhorn J., Selected nitro-and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Health Criteria* 229, 2003.
- Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E. et Brown R.J.C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment International*, 2013, vol. 60, p. 71-80.
- Kim K.-H., Kabir E. et Kabir S., A review on the human health impact of airborne particulate matter, *Environment International*, 2015, vol. 74, p. 136-143.
- Kleindienst T.E., Conner T.S., McIver C.D. et Edney E.O., Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM_{2.5}, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, vol. 47, p. 79-100.
- Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J.H. et Docherty K.S., The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 8711-8726.
- Kooter I.M., van Vugt M.A.T.M., Jedynska A.D., Tromp P.C., Houtzager M.M.G., Verbeek R.P., Kadijk G., Mulderij M. et Krul C.A.M., Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 1574-1580.
- Kristovich R.L. et Dutta P.K., Nitration of benzo[a]pyrene adsorbed on coal fly ash particles by nitrogen dioxide: role of thermal activation, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 6971-6977.
- Kroll J.H., Ng N.L., Murphy S.M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, p. 1869-1877.
- Kroll J.H. et Seinfeld J.H., Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 3593-3624.
- Kundu S., Fisseha R., Putman A.L., Rahn T.A. et Mazzoleni L.R., High molecular weight SOA formation during limonene ozonolysis: insights from ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 5523-5536.
- Kuwata M., Liu Y., McKinney K. et Martin S.T., Physical state and acidity of inorganic sulfate can regulate the production of secondary organic material from isoprene photooxidation products, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2015, vol. 17, p. 5670-5678.
- Kwamena N.-O.A., Thornton J.A. et Abbatt J.P.D., Kinetics of surface bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols, *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, vol. 108, p. 11626-11634.
- Kwamena N.-O.A., Staikova M.G., Donaldson D.J., George I.J. et Abbatt J.P.D., Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface bound PAHs, *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, p. 11050-11058.
- Kwamena N.-O.A. et Abbatt J.P.D., Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-hexane soot by exposure to NO₃/NO₂/N₂O₅, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 8309-8314.
- Kwok E.S.C., Harger W.P., Arey J. et Atkinson R., Reactions of gas-phase phenanthrene under simulated atmospheric conditions, *Environmental Science and Technology*, 1994, vol. 28, p. 521-527.

- Kwok E.S.C., Atkinson R. et Arey J., Kinetics of the gas-phase reactions of indan, indene, fluorene, and 9,10-dihydroanthracene with OH radicals, NO₃ radicals, and O₃, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1997, vol. 29, p. 299-309.
- Lack D.A. et Langridge J.M., On the attribution of black and brown carbon light absorption using the Ångström exponent, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 10535-10543.
- Lambe A.T., Cappa C.D., Massoli P., Onasch T.B., Forestieri S.D., Martin A.T., Cummings M.J., Croasdale D.R., Brune W.H., Worsnop D.R. et Davidovits P., Relationship between oxidation level and optical properties of secondary organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 6349-6357.
- Landvik N.E., Gorria M., Arlt V.M., Asare N., Solhaug A., Lagadic-Gossmann D. et Holme J.A., Effects of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons and diesel exhaust particle extracts on cell signaling related to apoptosis: Possible implications for their mutagenic and carcinogenic effects, *Toxicology*, 2007, vol. 231, p. 159-174.
- Lane D.A. et Tang H., Photochemical degradation of polycyclic aromatic compounds. I. Naphthalene, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1995, vol. 5, p. 131-138.
- Laren B.R., Di Bella D., Glasius M., Winterhalter R., Jensen N.R. et Hjorth J., Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001, vol. 38, p. 231-276.
- Laskin J., Laskin A., Nizkorodov S.A., Roach P., Eckert P., Gilles M.K., Wang B., Lee H.J. et Hu Q., Molecular selectivity of brown carbon chromophores, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 12047-12055.
- Laskin A., Laskin J. et Nizkorodov S.A., Chemistry of atmospheric brown carbon, *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, p. 4335-4382.
- Layshock J.A., Wilson G. et Anderson K.A., Ketone and quinone-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue, sediment, urban dust, and diesel particulate matrices, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, vol. 29, p. 2450-2460.
- Lee J. et Lane D.A., Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 4886-4893.
- Lee J. et Lane D.A., Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2469-2477.
- Lee J.Y., Lane D.A., Heo J.B., Yi S.-M. et Kim Y.P., Quantification and seasonal pattern of atmospheric reaction products of gas phase PAHs in PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 55, p. 17-25.
- Lee H.J., Aiona P.K., Laskin A., Laskin J. et Nizkorodov S.A., Effect of solar radiation on the optical properties and molecular composition of laboratory proxies of atmospheric brown carbon, *Environmental Science and Technology*, 2014a, vol. 48, p. 10217-10226.
- Lee B.H., Lopez-Hilfiker F.D., Mohr C., Kurtén T., Worsnop D.R. et Thornton J.A., An iodide-adduct High-Resolution Time-of-Flight Chemical-Ionization Mass Spectrometer: application to atmospheric inorganic and organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 2014b, vol. 48, p. 6309-6317.

- Leng C.B., Pang S.-F., Zhang Y., Cai C., Liu Y. et Zhang Y.-H., Vacuum FTIR observation on the dynamic hygroscopicity of aerosols under pulsed relative humidity, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 9107-9115.
- Letzel T., Rosenberg E., Wissiack R., Grasserbauer M. et Niessner R., Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up, *Journal of Chromatography A*, 1999, vol. 855, p. 501-514.
- Liggio J., Li S.-M. et McLaren R., Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: identification of acetals and sulfate esters, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 1532-1541.
- Liguori L., Heggstad K., Hove H.T. et Julshamn K., An automated extraction approach for isolation of 24 polyaromatic hydrocarbons (PAHs) from various marine matrixes, *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 573-574, p. 181-188.
- Lim H.-J., Carlton A.G. et Turpin B.J., Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations, *Environmental Science and Technology*, 2005a, vol. 39, p. 441-446.
- Lim Y.B. et Ziemann P.J., Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x, *Environmental Science and Technology*, 2005b, vol. 39, p. 9229-9236.
- Lin Y.-H., Budisulistiorini S.H., Chu K., Siejack R.A., Zhang H., Riva M., Zhang E., Gold A., Kautzman K.E. et Surratt J.D., Light-absorbing oligomer formation in secondary organic aerosol from reactive uptake of isoprene epoxydiols, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 12012-12021.
- Lin Y., Ma Y., Qiu X., Li R., Fang Y., Wang J., Zhu Y et Hu d., Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015a, vol. 120, p. 7219-7228.
- Lin P., Liu J., Shilling J.E., Kathmann S.M., Laskin J. et Laskin A., Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2015b, vol. 17, p. 23312-23325.
- Lintelmann J., Fischer K., Karg E. et Schroppel A., Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 381, p. 508-519.
- Liu Y., Sklorz M., Schnelle-Kreis J., Orasche J., Ferge T., Kettrup A. et Zimmermann R., Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact, *Chemosphere*, 2006, vol. 62, p. 1889-1898.
- Liu C., Zhang P., Yang B., Wang Y. et Shu J., Kinetic studies of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbon aerosols with NO₃ radicals, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 7575-7580.
- Liu Z.G., Wall J.C., Ottinger N.A. et McGuffin D., Mitigation of PAH and Nitro-PAH emissions from nonroad diesel engines, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 3662-3671.

- Loeffler K.W., Koehler C.A., Paul N.M. et De Haan D.O., Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions, *Environmental Science and technology*, 2006, vol. 40, p. 6318-6323.
- Lohman R., Gioia R., Jones K.C., Nizzeto L., Temme C., Xie Z., Schulz-Bull D., Hand I., Morgan E. et Jantunen L., Organochlorine pesticides and PAHs in the surface water and atmosphere of the North Atlantic and Arctic Ocean, *Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 43, p. 5633-5639.
- Lu J.W., Flores J.M., Lavi A., Abo-Riziq A. et Rudich Y., Changes in the optical properties of benzo[a]pyrene-coated aerosol upon heterogeneous reactions with NO₂ and NO₃, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, p. 6484-6492.
- Ma J., Liu Y. et He H., Degradation kinetics of anthracene by ozone on mineral oxides, 2010, vol. 44, p. 4446-4453.
- Ma J., Liu Y. et He H., Heterogeneous reactions between NO₂ and anthracene adsorbed on SiO₂ and MgO, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 917-924.
- Macé T., Lalere B., Labarraque G., Ravantos C., Leoz-Garziandia E., Alleman L. and Mathé F., Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM₁₀ (3/5), 2010, (French language), LCSQA / INERIS / LNE / EMD.
http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incirtitude_partie3_lne_nov2010_v2.pdf
- Mael L.E., Jacobs M.I. et Elrod M.J., Organosulfate and nitrate formation and reactivity from epoxides derived from 2-methyl-2-buten-2-ol, *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 119, p. 4464-4472.
- Mallakin A., George Dixon D. et Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere*, 2000, vol. 40, p. 1435-1441.
- Marchand N., Besombes J.L., Chevrin N., Masclet P., Aymoz G. et Jaffrezo J.L., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, vol. 4, p. 1167-1181.
- Marino F., Cecinato A. et Siskos P.A., Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens, *Chemosphere*, 2000, vol. 40, p. 533-537.
- Masala S., Rannug U. et Westerholm R., Pressurized liquid extraction as an alternative to the Soxhlet extraction procedure stated in the US EPA method TO-13A for the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on polyurethane foam plugs, *Analytical Methods*, 2014, vol. 6, p. 8420-8425.
- Masclet P., Hoyau V., Jaffrezo J.L. et Legrand M., Evidence for the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar atmosphere and in the polar ice of Greenland, *Analisis*, 1995, vol. 23, p. 250-252.
- Mashi J., Mashi A., Kulshrestha A., Singhvi R. et Tanej A., Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 177, n°1-3, p. 190-198.
- Masiol M., Formenton G., Pasqualetto A. et Pavoni B., Seasonal trends and spatial variations of PM₁₀-bounded polycyclic aromatic hydrocarbons in Veneto region, Northeast Italy, *Atmospheric Environment*, 2013, vol. 79, p. 811-821.

Mathe F., Evolution de la classification et des critères d'implantation des stations de mesure de la qualité de l'air-Participation à la réactualisation du guide de classification des stations, 2010, disponible sur: <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/emd/evolution-classification-criteres-implantation-stations-mesure-qualite-air-particip>, consulté le 03/01/2014.

Mc Donald J., Zielinska B., Fujita E.M., Sagebiel J.C., Chow J.C. et Watson J.G., Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion, *Environmental Science and Technology*, 2000, vol. 34, p. 2080-2091.

Miet K., Le Menach K., Flaud P.-M., Budzinski H. et Villenave E., Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: Kinetics, product yields and mechanism, *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, p. 837-843.

Miguel A.H., Kirchstetter T.W. et Harley R.A., On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles, *Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, p. 450-455.

Minerath E.C. et Elrod M.J., Assessing the potential for diol and hydroxy sulfate ester formation from the reactions of epoxides in tropospheric aerosols, *Environmental Science and Technology*, 2009a, vol. 43, p. 1386-1392.

Minerath E.C., Schultz M.P. et Elrod M.J., Kinetics of the reactions of isoprene-derived epoxides in model tropospheric aerosol solutions, *Environmental Science and Technology*, 2009b, vol. 43, p. 8133-8139.

Mirivel G., Riffault V. et Galloo J.-C., Simultaneous determination by ultra-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated and oxygenated PAHs found in air and soot particles, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, vol. 397, p. 243-256.

Mohr C., Lopez-Hilfiker F.D., Zotter P., Prévôt A.S.H., Xu L., Ng N.L., Herndon S.C., Williams L.R., Franklin J.P., Zahniser M.S., Worsnop D.R., Knighton W.B., Aiken A.C., Gorkowski K.J., Dubey M.K., Allan J.D. et Thornton J.A., Contribution of nitrated phenols to wood burning brown carbon light absorption in detling, United Kingdom during winter time, 2013, vol. 47, p. 6316-6324.

Moller B., Rarey J. et Ramjugernath D., Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Journal of Molecular Liquids*, 2008, vol. 143, p. 53-63.

Müller L., Reinnig M.-C., Naumann K.H., Saathoff H., Mentel T.F., Donahue N.M. et Hoffmann T., Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 1483-1496.

Murakami M., Yamada J., Kumata H. et Takada H., Sorptive behavior of nitro-PAHs in street runoff and their potential as indicators of diesel vehicle exhaust particles, *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, p. 1144-1150.

Myrdal P.B. et Yalkowsky S.H., Estimating pure component vapour pressures of complex organic molecules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, vol. 36, p. 2494-2499.

Najera J.J., Wamsley R., Last D.J., Leather K.E., Percival C.J. et Horn A.B., Heterogeneous reaction of gas-phase ozone with anthracene in thin films and on aerosols by infrared spectroscopic methods, *International Journal of Chemical Kinetics*, 2011, vol. 43, p. 694-707.

- Nakayama T., Sato K., Matsumi Y., Imamura T., Yamazaki A. et Uchiyama A., Wavelength and NO_x dependent complex refractive index of SOAs generated from the photooxidation of toluene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 531-545.
- Nalin F., Golly B., Besombes J.-L., Pelletier C., Aujay R., Verlahe S., Dermigny A., Fievet A., Karoski N., Dubois P., Collet S., Favez O. et Albinet A., Chemical evolution of the aerosol emitted by wood stoves: evidence of fast oxidation processes from emission to ambient air introduction, *En preparation pour Environmental Science and Technology*.
- Nannoolal Y., Rarey J. et Ramjugernath D., Estimation of pure component properties - Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, *Fluid Phase Equilibria*, 2008, vol. 269, p.117-133.
- Ng N.L., Kroll J.H., Chan A.W.H., Chhabra P.S., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, vol. 7, p. 3909-3922.
- Nguyen M.L., Bedjanian Y. et Guilloteau A., Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with NO₂, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, vol. 62, p. 139-150.
- Nguyen T.B., Roach P.J., Laskin J., Laskin A. et Nizkorodov S.A., Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol.11, p. 6931–6944.
- Nguyen Q.T., Christensen M.K., Cozzi F., Zare A., Hansen A.M.K., Kristensen K., Tulinius T.E., Madsen H.H., Christensen J.H., Brandt J., Massling A., Nøjgaard J.K. et Glasius M., Understanding the anthropogenic influence on formation of biogenic secondary organic aerosols in Denmark via analysis of organosulfates and related oxidation products, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014a, vol. 14, p. 8961-8981.
- Nguyen T.B., Coggon M.M., Bates K.H., Zhang X., Schwantes R.H., Schilling K.A., Loza C.L., Flagan R.C., Wennberg P.O. and Seinfeld J.H., Organic aerosol formation from the reactive uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014b, vol. 14, p. 3497-3510.
- Nisbet I.C.T. et LaGoy P.K., Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, vol. 16, p. 290-300.
- Nishino N., Arey J. et Atkinson R., Formation and reactions of 2-formylcinnamaldehyde in the OH radical-initiated reaction of naphthalene, *Environmental Science and Technology*, 2009, vol. 43, p. 1349-1353.
- Nishino N., Arey A. et Atkinson R., 2-formylcinnamaldehyde formation yield from the OH radical-initiated reaction of Naphthalene: effect of NO₂ concentration, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8198-8204.
- NIST, Standard reference material 1649b, Urban dust, Certificate of Analysis, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2009.
- NIST, Standard reference material 2975, Diesel Particulate Matter, Certificate of Analysis, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2013.
- Niu J., Sun P. et Schramm K.-W., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2007, vol. 186, p. 93-98.

- Nocun M.S. et Schantz M.M., Determination of selected oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) in diesel and air particulate matter standard reference materials (SRMs), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, vol. 405, p. 5583-5593.
- Nozière B., Ekström S., Alsberg T. et Holmström S., Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols, *Geophysical Research Letters*, 2010, vol. 37, L05806.
- Nozière B., Kalberer M., Claeys M., Allan J., D'Anna B., Decesari S., Finessi E., Glasius M., Grgić I., Hamilton J.F., Hoffmann T., Iinuma Y., Jaoui M., Kahnt A., Kampf C.J., Kourtchev I., Maenhaut W., Marsden N., Saarikoski S., Schnelle-Kreis J., Surratt J.D., Szidat S., Szmigielski R. et Wisthaler A., The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: state of the art and challenges, *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, p. 3919–3983.
- O'Connell S.G., Haigh T., Wilson G. et Anderson K., An analytical investigation of 24 oxygenated-PAHs (OPAHs) using liquid and gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, vol. 405, p. 8885-8896.
- Oda J., Nomura S., Yasuhara A. et Shibamoto T., Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel, *Atmospheric Environment*, 2001, vol. 35, p. 4819-4827.
- Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Tasdemir Y. et Holsen T.M., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *The Science of the Total Environment*, 1999, vol. 227, p. 57-67.
- OEHAA, Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values, Appendix B, 2011, [en ligne], Disponible sur : http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/tsd052909.html (consulté le 10.07.15).
- Øvrevik J., Arlt V.M., Øya E., Nagy E., Møllerup S., Phillips D.H., Låg M. et Holme J.A., Differential effects of nitro-PAHs and amino-PAHs on cytokine and chemokine responses in human bronchial epithelial BEAS-2B cells, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2010, vol. 242, p. 270-280.
- Pankow J.F., An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 1994, vol. 28, p. 189-193.
- Paputa-Peck M.C., Marano R.S., Schuetzle D., Riley T.L., Hampton C.V., Prater T.J., Skewes L.M., Jensen T.E., Ruehle P.H., Bosch L.C. et Duncan W.P., Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection, *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, p. 1946-1954.
- Paulot F., Crounse J.D., Kjaergaard H.G., Kroll J.H., Seinfeld J. H. et Wennberg P.O., Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 1479-1501.
- Pedersen D.U., Durant J.L., Penman B.W., Crespi C.L., Hemond H.F., Lafleur A.L. et Cass G.R., Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the Northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples, *Environmental Science and Technology*, 2004, vol. 38, p. 682-689.
- Pedersen D.U., Durant J.L., Taghizadeh K., Hemond H.F., Lafleur A.L. et Cass G.R., Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 9547-9560.
- Perraudin E., Budzinski H. et Villenave E., Kinetic of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 6557-6567.

- Perraudin E., Budzinski H. et Villenave E., Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles, *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, p. 6005-6017.
- Perri M.J., Lim Y.B., Seitzinger S.P. et Turpin B.J., Organosulfates from glycoaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 2658-2664.
- Pettersson E., Boman C., Westerholm R., Boström D. et Nordin A., Stove performance and emission characteristics in residential wood log and pellet combustion, Part 2: Wood stove, *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, p. 315-323.
- Phousongphouang P.T. et Arey J., Rate constants for the photolysis of the nitronaphthalenes and methylnitronaphthalenes, *Environmental Science and Technology*, 2003a, vol. 37, p. 308-313.
- Phousongphouang P.T. et Arey J., Rate constants for the gas-phase reactions of a series of alkylnaphthalenes with the nitrate radical, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003b, vol. 157, p. 301-309.
- Pitts J.N.Jr, Sweetman J.A., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M. et Harger W.P., Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide, *Environmental Science and Technology*, 1985, vol. 19, p. 1115-1121.
- Price H.C., Murray B.J., Mattsson J., O'Sullivan D., Wilson T.W., Baustian K.J. et Benning L.G., Quantifying water diffusion in high-viscosity and glassy aqueous solutions using Raman isotope tracer method, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 3817-3830.
- Pule B.O. et Mmualefe L.C., Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil with Agilent Bond Elut HPLC-FLD, Agilent technologies publication, 2012, 5990-5452EN.
- Pye H.O.T et Pouliot G.A., Modeling the role of alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their oligomers in secondary organic aerosol formation, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 6041-6047.
- Ramalhosa M.J., Paíga P., Morais S., Delerue-Matos C. et Oliveira M.B., Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction method, *Journal of Separation Science*, 2009, vol. 32, n°20, p. 3529-3538.
- Ramanathan V., Li F., Ramana M.V., Praveen P.S., Kim D., Corrigan C.E., Nguyen H., Stone E.A., Schauer J.J., Carmichael G.R., Adhikary B. et Yoon S.C., Atmospheric brown clouds: Hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, vol. 112, D22S21.
- Ramdahl T., Retene-a molecular marker of wood combustion in ambient air, *Nature*, 1983, vol. 306, p. 580-582.
- Rapport Bilan de la qualité de l'air en France en 2013, 2014, disponible sur <http://www.lcsqa.org/actualite/bilan-qualite-air-france-2013>, consulté le 24/09/2015.
- Ravindra K., Sokhi R. et Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 2895-2921.
- Reisen F. et Arey J., Reactions of hydroxy radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene, *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, p. 4302-4311.
- Reisen F. et Arey J., Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, p. 64-73.

- Ré-Poppi N. et Santiago-Silva M.R., Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and methoxylated phenols in wood smoke emitted during production of charcoal, *Chromatographia*, 2002, vol. 55, p. 475-481.
- Reyes C., Sigman M.E., Arce R., Barbas J.T. et Dabestani R., Photochemistry of acenaphthene at a silica gel/air interface, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 1998, vol. 112, p. 277-283.
- Reyes C.A., Medina M., Crespo-Hernandez C., Cedeno M.Z., Arce R., Rosario O., Steffenson D.M., Ivanov I.N., Sigman M.E. et Dabestani R., Photochemistry of pyrene on unactivated and activated silica surfaces, *Environmental Science and Technology*, 2000, vol. 34, p. 415-421.
- Ringuet J., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et Albinet A., Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012a, vol. 12, p. 8877-8887.
- Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et Villenave E., Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants, *Atmospheric Environment*, 2012b, vol. 61, p. 15-22.
- Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et Villenave E., Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France), *Science of The Total Environment*, 2012c, vol. 437, p. 297-305.
- Riva M., Caractérisation d'une nouvelle voie de formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) dans l'atmosphère: Rôle des précurseurs polyaromatiques, Thèse de doctorat, 2013, Université Bordeaux 1.
- Rivas F.J., Beltrán F.J. et Acedo B., Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification, *Journal of Hazardous Materials*, 2000, vol. B75, p. 89-98.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environmental Science and Technology*, 1993a, vol. 27, p. 636-651.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances, *Environmental Science and Technology*, 1993b, vol. 27, p. 2736-2744.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces, *Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, p. 13-22.
- Romanias M.N., Andrade-Eiroa A., Shahla R., Bedjanian Y., Zogka A.G., Philippidis A. et Dagaut P., Photodegradation of pyrene on Al₂O₃ surfaces : a detailed kinetic and product study, *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 118, p. 7007-7016.
- Rosenkranz H.S. et Mermelstein R., The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis Reviews*, 1985, vol. 3, p. 221-272.

Rudzinski K.J., Gmachowski L. et Kuznietsova I., Reactions of isoprene and sulphy radical-anions – a possible source of atmospheric organosulphites and organosulphates, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 2129-2140.

Ryerson T.B., Andrews A.E., Angevine W.M., Bates T.S., Brock C. A., Cairns B., Cohen R.C., Cooper O.R., de Gouw J.A., Fehsenfeld F.C., Ferrare R.A., Fischer M.L., Flagan R.C., Goldstein A.H., Hair J.W., Hardesty R.M., Hostetler C.A., Jimenez J.L., Langford A.O., McCauley E., McKeen S.A., Molina L.T., Nenes A., Oltmans S.J., Parrish D.D., Pederson J.R., Pierce R.B., Prather K., Quinn P.K., Seinfeld J.H., Senff C.J., Sorooshian A., Stutz J., Surratt J.D., Trainer M., Volkamer R., Williams E.J. et Wofsy S. C., The 2010 California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change (CalNex) field study, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, vol. 118, p. 5830-5866.

Safizadeh F. et Sekiguchi Y., Oxidation of chars during smoldering combustion of cellulosic materials, *Combustion and Flame*, 1984, vol. 55, p. 171-179.

Sanglar S., Etude cinétique de réactions du phénol et du naphthalène d'intérêt en chimie de l'atmosphère et en chimie interstellaire, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2007.

Sareen N., Scwier A.N., Shapiro E.L., Mitroo D. et McNeill V.F., Secondary organic material foamed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 997-1016.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R. et Arey J., Products of the gas phase OH and NO₃ radical initiated reactions of naphthalene, *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, p. 3173-3179.

Sauret-Szczepanski N. and Lane D.A., Smog chamber study of acenaphthene: gas/particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, vol. 24, p. 161-172.

Schantz M.M., Mc Gaw E. et Wise S.A., Pressurized liquid extraction of diesel and air particulate standard reference materials: effect of extraction temperature and pressure, *Analytical Chemistry*, 2012, vol. 84, p. 8222-8231.

Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass G.R. et Simoneit B.R.T., Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, p. 1716-1728.

Shapiro E.L., Szprengiel J., Sareen N., Jen C.N., Giordano M.R. et McNeill V.F., Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 2289-2300.

Shakya K.M. et Griffin R.J., Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, p. 8134-8139.

Secten, Rapport national d'inventaire, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues, CITEPA, 2014.

See S.W. et Balasubramanian R., Chemical characteristics of fine particles emitted from different gas cooking methods, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 8852-8862.

Shen G., Tao S., Wang W., Yang Y., Ding J., Xue M., Min Y., Zhu C., Shen H., Li W., Wang B., Wang R., Wang W., Wang X. et Russell A.G., Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor solid fuel combustion, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 3459-3465.

- Shen G., Tao S., Wei S., Zhang Y., Wang R., Wang B., Li W., Shen H., Huang Y., Yang Y., Wang W., Wang X. et Simonich S.L.M., Retene emission from residential solid fuels in China and evaluation of retene as a unique marker for soft wood combustion, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 4666-4672.
- Shen H., Huang Y., Wang R., Zhu D., Li W., Shen G., Wang B., Zhang Y., Chen Y., Lu Y., Chen H., Li T., Sun K., Li B., Liu W., Liu J. et Tao S., Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions, *Environmental Science and Technology*, 2013a, vol. 47, p. 6415-6424.
- Shen G., Xue M., Wei S., Chen Y., Wang B., Wang R., Lu Y., Shen H., Li W., Zhang Y., Huang Y., Chen H., Wei W., Zhao Q., Li B., Wu H. et Tao S., Emissions of parent, nitrated, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor corn straw burning in normal and controlled combustion conditions, *Journal of Environmental Sciences*, 2013b, vol. 25, p. 2071-2080.
- Shen G., Chen Y., Xue C., Lin N., Huang Y., Shen H., Wang Y., Li T., Zhang Y., Su S., Huangfu Y., Zhang W., Chen X., Liu G., Liu W., Wang X., Wong M.-H. et Tao S., Pollutant emissions from improved coal- and wood-fueled cookstoves in rural households, *Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 49, p. 6590-6598.
- Sidhu S., Gullett B., Striebig R., Klosterman J., Contreras J. et DeVito M., Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions, *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, p. 801-811.
- Simoneit B.R.T., Schauer J.J., Nolte C.G., Oros D.R., Elias V.O., Fraser M.P., Rogge W.F. et Cass G.R., Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 1999, vol. 33, p. 173-182.
- Smith D. et Lynam K., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Analysis in fish by GC/MS using Agilent Bond Elut QuEChERS d-SPE sample preparation and a high efficiency DB-5ms ultra inert GC column, Agilent technologies publication, 2012, 5990-6668EN.
- Song C., Gyawali M., Zaveri R.A., Shilling J.E. et Arnott W.P., Light absorption by secondary organic aerosol from α -pinene: Effects of oxidants, seed aerosol acidity, and relative humidity, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, vol. 218, n°11, p. 11741-11749.
- Stefanova M., Marinov S.P., Mastral A.M., Callén M.S. et Garcia T., Emission of oxygen, sulphur and nitrogen containing heterocyclic polyaromatic compounds from lignite combustion, *Fuel Processing Technology*, 2002, vol. 77-78, p. 89-94.
- Stewart G., Smith K., Chornes A., Harris T., Honeysucker T. et Yu H., Photochemical reaction of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons: effect by solvent and structure, *Environmental Chemistry Letter*, 2010, vol. 8, p. 301-306.
- Stone E.A., Schauer J., Quraishib T.A. et Mahmoodb A., Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse particulate matter in Lahore, Pakistan, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 1062-1070.
- Strandell M., Zakrisson S., Alsberg T., Westerholm R., Winquist L. et Rannug U., Chemical analysis and biological testing of a polar fraction of ambient air, diesel engine, and gasoline engine particulate extracts, *Environmental Health Perspectives*, 1994, vol. 102, p. 85-92.
- Surratt J.D., Murphy S.M., Kroll J.H., Ng N.L., Hildebrandt L., Sorooshian A., Szmigielski R., Vermeylen R., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, 2006, vol. 110, p. 9665-9690.

- Surratt J.D., Kroll J.H., Kleindienst T.E., Edney E.O., Claeys M., Sorooshian A., Ng N.L., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, p. 517-527.
- Surratt J.D., Gómez-González Y., Chan A.W.H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T.E., Edney E.O., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 112, p. 8345-8378.
- Surratt J.D., Chan A.W.H., Eddingsaas N.C., Chan M., Loza C.L., Kwan A., Hersey S.P., Flagan R.C., Wennberg P.O. et Seinfeld J.H., Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, vol. 107, p. 6640-6645.
- Szmigielski R., Surratt J.D., Vermeylen R., Szmigielska K., Kroll J.H., Ng N.L., Murphy S.M., Sorooshian A., Seinfeld J.H. et Claeys M., Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, vol. 42, p. 101-116.
- Taga R., Tang N., Hattori T., Tamura K., Sakai S., Toriba A., Kizu R. et Hayakawa K., Direct-acting mutagenicity of extracts of coal burning-derived particulates and contribution of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2005, vol. 581, p. 91-95.
- Takekawa H., Minoura H. et Yamazaki S., Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, p. 3413-3424.
- Tao S., Lu X., Levac N., Bateman A.P., Nguyen T.B., Bones D.L., Nizkorodov S.A., Laskin J., Laskin A. et Yang, X., Molecular characterization of organosulfates in organic aerosols from Shanghai and Los Angeles urban areas by nanospray-desorption electrospray ionization high-resolution mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, p. 10993-11001.
- Tkacik D.S., Presto A.A., Donahue N.M. et Robinson A.L., Secondary organic aerosol formation from intermediate-volatility organic compounds: cyclic, linear, and branched alkanes, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 8773-8781.
- Tolis E.I., Sraga D.E., Lytra M.K., Papathanasiou A.C., Bougaidis P.N., Prekas-Patranokis O.E., Ioannidis I.I. et Bartzis J.G., Concentration and chemical composition of PM_{2.5} for one-year period at Thessaloniki, Greece: A comparison between city and port area, *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 113, p. 197-207.
- Updyke K.M., Nguyen T.B. et Nizkorodov S.A., Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors, *Atmospheric Environment*, 2012, vol. 63, p. 22-31.
- Virtanen A., Joutsensaari J., Koop T., Kannosto J., Yli-Pirilä P., Leskinen J., Mäkelä J.M., Holopainen J.K., Pöschl U., Kulmala M., Worsnop D.R. et Laaksonen A., An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, *Nature*, 2010, vol. 467, p. 824-827.
- Walgraeve C., Demeestere K., Dewulf J., Zimmermann R. et Van Langenhove H., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 1831-1846.

- Wang H., Hasegawa K. et Kagaya S., Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions, *Chemosphere*, 1999, vol. 39, p. 1923-1936.
- Wang F., Zhang Y.-H., Li S.-H., Wng L.-Y. et Zhao L.-J., A strategy for single supersaturated droplet analysis: confocal Raman investigations on the complicated hygroscopic properties of individual MgSO₄ droplets on the quartz substrates, *Analytical Chemistry*, 2005, vol. 77, p. 7148-7155.
- Wang L., Arey J. et Atkinson R., Kinetics and products of photolysis and reaction with OH radicals of a serie of aromatic carbonyl compounds, *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, p. 5465-5471.
- Wang L., Atkinson R. et Arey J., Dicarbonyl products of the OH-radical initiated reactions of naphthalene and the C₁- and C₂-alkylnaphthalene, *Environmental Science and Technology*, 2007a, vol. 41, p. 2803-2810.
- Wang L., Atkinson R. et Arey J., Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene, *Atmospheric Environment*, 2007b, vol. 41, p. 2025-2035.
- Wang W., Jariyasopit N., Schrlau J., Jia Y., Tao S., Yu T.-W., Dashwood R.H., Zhang W., Wang X. et Simonich S.L.M., Concentration and Photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and Toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games, *Environmental Science and Technology*, 2011, vol. 45, p. 6887-6895.
- Wang W., Jing L., Wang B., Zhang D.P., Zhang H.W., Wang D.Q., Yang Y., Zhao J., Sun Y.F., Bi X.H., Wang X.T. et Feng J.L., Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon pollution during the Shanghai World Expo 2010, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 89, p. 242-248.
- Warner S.D., Farant J.P. et Butler I.S., Photochemical degradation of selected nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in solution and adsorbed to solid particles, *Chemosphere*, 2004, vol. 54, p. 1207-1215.
- Wei C., Han Y., Bandowe B.A.M., Cao J., Huang R.-J., Ni H., Tian J. et Wilcke W., Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China, *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 505, p. 814-822.
- Wilson N.K., McCurdy T.R. et Chuang J.C., Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Atmospheric Environment*, 1995, vol. 29, p. 2575-2584.
- Wise S.A., Poster D.L., Kucklick J.R., Keller J.M., VanderPol S.S., Sander L.C. et Schantz M.M., Standard reference materials (SRMs) for determination of organic contaminants in environmental samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 386, p. 1153-1190.
- Xie M., Hannigan M.P. et Barsanti K.C., Gas/particle partitioning of n-alkanes, PAHs and oxygenated PAHs in urban Denver, *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 95, p. 355-362.
- Xue W. et Warshawsky D., Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, vol. 206, p. 73-93.
- Yamasaki H., Kuwata K. et Miyamoto H., Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 1982, vol. 16, p. 189-194.

- Yang X.-Y., Igarashi K., Tang N., Lin J.-M., Wang W., Kameda T., Toriba A. et Hayakawa K., Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2010, vol. 695, p. 29-34.
- Yassaa N., Meklati B.Y., Cecinato A. et Marino F., Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources, *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, p. 306-311.
- Yassine M.M., Dabek-Zlotorzynska E., Harir M. et Schmitt-Kopplin P., Identification of weak and strong organic acids in atmospheric aerosols by capillary electrophoresis-mass spectrometry and ultra-high-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 2012, vol. 84, p. 6586-6594.
- Yuan B., Hu W.W., Wang M., Chen W.T., Lu S.H., Zheng L.M. et Hu M., VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 8815-8832.
- Zelenyuk A., Imre D., Abramson E., Wilson J. et Shrivastava M., Synergy between secondary organic aerosols and long range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46, p. 12459-12466.
- Zhang Y., Yang B., Meng J., Gao S., Dong X. et Shu J., Homogeneous and heterogeneous reactions of phenanthrene with ozone, *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, p. 697-702.
- Zhang Y., Yang B., Gan J., Liu C., Shu X. et Shu J., Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals, *Atmospheric Environment*, 2011a, vol. 45, p. 2515-2521.
- Zhang H., Surratt J.D., Lin Y.-H., Bapat J. et Kamens R.M., Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011b, vol. 11, p. 6411-6424.
- Zhang X., Lin Y.-H., Surratt J.D., Zotter P., Prévôt A.S.H. et Weber R.J., Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta : a contrast in secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 2011c, vol. 38, L21810.
- Zhang H. et Ying Q., Secondary organic aerosol from polycyclic aromatic hydrocarbons in Southeast Texas, *Atmospheric Environment*, 2012a, vol. 55, p. 279-287.
- Zhang H., Lin Y.-H., Zhang Z., Zhang X., Shaw S.L., Knipping E.M., Weber R.J., Gold A., Kamens R.M. et Surratt J.D., Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of NO_x level, relative humidity and aerosol acidity, *Environmental Chemistry*, 2012b, vol. 9, p. 247-262.
- Zhang Y., Shu J., Zhang Y. et Yang B., Homogeneous and heterogeneous reactions of anthracene with selected atmospheric oxidants, *Journal of Environmental Sciences*, 2013a, vol. 25, p. 1817-1823.
- Zhang X., Lin Y.-H., Surratt J.D. et Weber R.J., Sources, composition and absorption Angström exponent of light-absorbing organic components in aerosol extracts from the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, 2013b, vol. 47, p. 3685-3693.

- Zhao R., Mungall E.L., Lee A.K.Y., Aljawhary D., et Abbatt J.P.D., Aqueous-phase photooxidation of levoglucosan – a mechanistic study using aerosol time-of-flight chemical ionization mass spectrometry (Aerosol ToF-CIMS), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, vol. 14, p. 9695-9706.
- Zhao R., Lee A.K.Y., Huang L., Li X., Yang F. et Abbatt J.P.D., Photochemical processing of aqueous atmospheric brown carbon, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, p. 6087-6100.
- Zhou S., Lee A.K.Y., McWhinney R.D. et Abbatt J.P.D., Burial effects of organic coatings on the heterogeneous reactivity of particle-borne benzo[a]pyrene (BaP) toward ozone, *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, vol. 116, p. 7050-7056.
- Zhou S. et Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013a, vol. 72, p. 97-104.
- Zhou S. et Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, 2013b, vol. 75, p. 103-112.
- Zhou S., Shiraiwa M., McWhinney R.D., Pöschl U. et Abbatt J.P.D., Kinetic limitations in gas-particle reactions arising from slow diffusion in secondary organic aerosol, *Faraday Discussions*, 2013, vol. 165, p. 1-14.
- Zielinska B., Arey J., Atkinson R. et Winer A.M., The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California, *Atmospheric Environment*, 1989, vol. 23, n° 1, p. 223-229.
- Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J.D., Withney K. et Lawson D.R., Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2004, vol. 54, p. 1138-1150.
- Zielinska B., Campbell D., Lawson D.R., Ireson R.G., Weaver C.S., Hesterberg T.W., Larson T., Davey M. et Liu L.-J.S., Detailed characterization and profiles of crankcase and diesel particulate matter exhaust emissions using speciated organics, *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, p. 5661-5666.
- Zimmermann K., Jariyasopit N., Massey Simonich S.L., Tao S., Atkinson R. et Arey J., Formation of nitro-PAHs from the heterogeneous reaction of ambient particle bound PAHs with $\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_3/\text{NO}_2$, *Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 47, p. 8434-8442.

Annexes

Tableau A1: Description des origines primaires et/ou secondaires de certains OHAP, NHAP et produits d'oxydation des HAP issus de la littérature.

Anhydride phtalique	Déchets ménagers Diesel	Sidhu <i>et al.</i> , 2005 Bayona <i>et al.</i> , 1988 ; Sidhu <i>et al.</i> , 2005	Naphtalène 2-formylcinnamaldéhyde Naphtalène Phtaldialdéhyde	OH OH Cl hv et OH	Gaz	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Kleindienst <i>et al.</i> , 2012 ; Lane et Tang, 1995 ; Wang <i>et al.</i> , 2007a Aschmann <i>et al.</i> , 2013 Riva, 2013 Wang <i>et al.</i> , 2006
2-formylcinnamaldéhyde			Naphtalène	OH NO ₃ OH/NO ₂	Gaz Gaz Hétérogène	Kautzman <i>et al.</i> , 2010 ; Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Wang <i>et al.</i> , 2007a ; Chan <i>et al.</i> , 2009 ; Nishino <i>et al.</i> , 2012 Riva, 2013 Brussol <i>et al.</i> , 1999
1,2-naphtoquinone	Diesel Essence	Jakober <i>et al.</i> , 2007 ; Cho <i>et al.</i> , 2004 ; Oda <i>et al.</i> , 1998 ; Jakober <i>et al.</i> , 2007	Naphtalène	OH	Gaz	Lee et Lane, 2009
1-acénaphténone	Bois	Fitzpatrick <i>et al.</i> , 2007 ; Bruns <i>et al.</i> , 2015	Acénaphtène Acénaphtylène	OH Cl NO ₃ hv OH NO ₃	Gaz Hétérogène Gaz	Zhou et Wenger, 2013a; Sauret-Szczepanski et Lane, 2004 Riva, 2013 Zhou et Wenger, 2013a ; Riva, 2013 Reyes <i>et al.</i> , 1998 Zhou et Wenger, 2013b Zhou et Wenger, 2013b

9-fluorénone	Bois	Fine <i>et al.</i> , 2001 ; Ré-Poppi et Santiago Silva, 2002 ; Fitzpatrick <i>et al.</i> , 2007 ; Bruns <i>et al.</i> , 2015 ; Fine <i>et al.</i> , 2002 ; Fine <i>et al.</i> , 2004	Phénanthrène	OH	Gaz	Lee et Lane, 2010 ; Wang <i>et al.</i> , 2007b
	Déchets agriculture	Hays <i>et al.</i> , 2005		NO ₃		
	Biomasse	Linuma <i>et al.</i> , 2007a ; Shen <i>et al.</i> , 2013b ; Shen <i>et al.</i> , 2011		O ₃		Wang <i>et al.</i> , 2007b
	lignite	Stefanova <i>et al.</i> , 2002				
	Diesel	Sidhu <i>et al.</i> , 2005 ; Rogge <i>et al.</i> , 1993a ; Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011a et b ; Choudhury, 1982		OH		Kwok <i>et al.</i> , 1997 Helmig <i>et al.</i> , 1992
	Déchets ménagers	Sidhu <i>et al.</i> , 2005	Fluorène		Gaz	
	Essence	Rogge <i>et al.</i> , 1993a ; Zielinska <i>et al.</i> , 2004				
	Gaz de ville	Rogge <i>et al.</i> , 1993b				
Anhydride-1,2-naphtalique	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Shen <i>et al.</i> , 2011		NO ₃		Kwok <i>et al.</i> , 1997
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
Biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde			Phénanthrène	OH	Gaz	Lee et Lane, 2010
				OH		Lee et Lane, 2010
					Gaz	
			Phénanthrène	NO ₃		Wang <i>et al.</i> , 2007b
				O ₃	Gaz	Kwok <i>et al.</i> , 1994 ; Zhang <i>et al.</i> , 2010 ; Wang <i>et al.</i> , 2007b ; Perraudin <i>et al.</i> , 2007 ; Zhang <i>et al.</i> , 2010
					Hétérogène	

Xanthone	Bois	Fine <i>et al.</i> , 2001 ; Bruns <i>et al.</i> , 2015 ; Fine <i>et al.</i> , 2002 ; Fine <i>et al.</i> , 2004				
	Déchets agriculture	Hays <i>et al.</i> , 2005 Sidhu <i>et al.</i> , 2005 ;				
	Diesel	Rogge <i>et al.</i> , 1993a ; Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Strandell <i>et al.</i> , 1994 ; Choudhury, 1982				
	Essence	Rogge <i>et al.</i> , 1993a ; Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Strandell <i>et al.</i> , 1994				
	Gaz de ville	Rogge <i>et al.</i> , 1993b				
Acénaphthoquinone	Diesel	Jakober <i>et al.</i> , 2007	Acénaphtylène	OH NO ₃ O ₃ Cl	Gaz	Zhou et Wenger, 2013b ; Riva, 2013
	Essence	Jakober <i>et al.</i> , 2007	Acénaphène	OH NO ₃ Cl		Riva, 2013 Zhou et Wenger, 2013a ; Riva, 2013 Riva, 2013
6H-dibenzo[b,d]pyrène-6-one			Phénanthrène	NO ₃ O ₃ OH	Gaz	Wang <i>et al.</i> , 2007b Lee et Lane, 2010; Wang <i>et al.</i> , 2007b

Anhydride-1,8-naphtalique	Bois	Fitzpatrick <i>et al.</i> , 2007 ; Bruns <i>et al.</i> , 2015	Acénaphène	OH		Reisen et Arey, 2002 ; Zhou et Wenger, 2013a ; Sauret-Szczepanski et Lane, 2004
				Cl		Riva, 2013
				OH		Reisen et Arey, 2002
				NO ₃	Gaz	Zhou et Wenger, 2013b ; Riva, 2013
	Diesel	Bayona <i>et al.</i> , 1988	Acénaphthylène	Cl		Riva, 2013
				O ₃		Reisen et Arey, 2002
2-méthylantraquinone	Gaz de ville	Rogge <i>et al.</i> , 1993b				
Phénanthrène-9-carboxaldéhyde	Diesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 ; Choudhury, 1982				
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
9,10-phénanthrènequinone	Diesel	Jakober <i>et al.</i> , 2007 ; Cho <i>et al.</i> , 2004 ; Rogge <i>et al.</i> , 1993a	Phénanthrène	OH		Lee et Lane, 2010 ; Wang <i>et al.</i> , 2007b
	Essence	Rogge <i>et al.</i> , 1993a		NO ₃	Gaz	Wang <i>et al.</i> , 2007b
	Gaz de ville	Rogge <i>et al.</i> , 1993b		O ₃		Zhang <i>et al.</i> , 2010
Acéanthrènequinone	Combustion de bois	Rogge <i>et al.</i> , 1998				Wang <i>et al.</i> , 2007b
	Diesel	Jakober <i>et al.</i> , 2007				
Anthrone	Diesel	Bayona <i>et al.</i> , 1988 ; Rogge <i>et al.</i> , 1993a ; Strandell <i>et al.</i> , 1994 ; Choudhury, 1982	Anthracène	O ₃	Hétérogène	Perraudin <i>et al.</i> , 2007 ; Zhang <i>et al.</i> , 2013 ; Najera <i>et al.</i> , 2011
	Essence	Rogge <i>et al.</i> , 1993a ; Strandell <i>et al.</i> , 1994		NO ₂		Ma <i>et al.</i> , 2011
	Gaz de ville	Rogge <i>et al.</i> , 1993b		O ₃	Gaz	Zhang <i>et al.</i> , 2013a

Benz[a]anthracène-7,12-dione	Gaz de ville	Rogge <i>et al.</i> , 1993b	Benzo[a]anthracène	NO ₃	Hétérogène	Liu <i>et al.</i> , 2012 ; Zhang <i>et al.</i> , 2011a
	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Shen <i>et al.</i> , 2011				
	Bois	Bruns <i>et al.</i> , 2015				
	Biomasse	Shen <i>et al.</i> , 2013b ; Shen <i>et al.</i> , 2011				
	Diesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 ; Zielinska <i>et al.</i> , 2008				
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
Benzo[a]fluorénone	Diesel	Bayona <i>et al.</i> , 1988 ; Choudhury, 1982				
	Bois	Bruns <i>et al.</i> , 2015				
Benzo[b]fluorénone	Bois	Ré-Poppi et Santiago Silva, 2002 ; Bruns <i>et al.</i> , 2015				
	Diesel	Bayona <i>et al.</i> , 1988				
Benzanthrone	Déchets agriculture	Hays <i>et al.</i> , 2005				
	Bois	Fine <i>et al.</i> , 2001 ; Fine <i>et al.</i> , 2002 ; Fine <i>et al.</i> , 2004				
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
	Diesel	Bayona <i>et al.</i> , 1988 ; Strandell <i>et al.</i> , 1994 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 ; Zielinska <i>et al.</i> , 2008				
	Essence	Strandell <i>et al.</i> , 1994				
	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Shen <i>et al.</i> , 2011				
	Biomasse	Shen <i>et al.</i> , 2013b ; Shen <i>et al.</i> , 2011				

1-nitronaphtalène	Diesel Essence Charbon Biomasse	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Huang <i>et al.</i> , 2015 ; Liu <i>et al.</i> , 2015 Zielinska <i>et al.</i> , 2004 Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Shen <i>et al.</i> , 2013b	Naphtalène	NO ₃ OH OH	Gaz Hétérogène	Lane et Tang, 1995 ; Lee et Lane, 2009 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Wang <i>et al.</i> , 2010 ; Pitts <i>et al.</i> , 1984 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1987 Bunce <i>et al.</i> , 1997 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1987 ; Lane et Tang, 1995 ; ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 Brussol <i>et al.</i> , 1999
2-méthyl-1nitronaphtalène	Diesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004	2-méthylnaphtalène	NO ₃	Gaz	Atkinson et Arey, 1994
1-méthyl-5-nitronaphtalène	Diesel	Liu <i>et al.</i> , 2015	1-méthylnaphtalène	OH NO ₃	Gaz	Atkinson et Arey, 1994
2-nitronaphtalène	Charbon Biomasse Diesel	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Shen <i>et al.</i> , 2013b Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Huang <i>et al.</i> , 2015 ; Liu <i>et al.</i> , 2015	Naphtalène	OH NO ₃	Gaz Gaz	Lane et Tang, 1995 ; Lee et Lane, 2009 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Sasaki <i>et al.</i> , 1997 ; Wang <i>et al.</i> , 2010 ; Pitts <i>et al.</i> , 1984 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1987
2-méthyl-4-nitronaphtalène	Diesel	Liu <i>et al.</i> , 2015	2-méthylnaphtalène	OH NO ₃	Gaz	Atkinson et Arey, 1994
1-méthyl-4-nitronaphtalène	Diesel	Liu <i>et al.</i> , 2015	1-méthylnaphtalène	OH NO ₃	Gaz	
1-méthyl-6-nitronaphtalène			1-méthylnaphtalène	OH NO ₃	Gaz	
1,5-dinitronaphtalène	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Liu <i>et al.</i> , 2015	1-nitronaphtalène	OH/NO ₂ NO ₃	Hétérogène Gaz	Brussol <i>et al.</i> , 1999 Atkinson <i>et al.</i> , 1989
2-nitrobiphényle	Charbon Diesel	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Liu <i>et al.</i> , 2015 Huang <i>et al.</i> , 2015				
3-nitrobiphényle	Charbon Diesel	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Huang <i>et al.</i> , 2015	Biphényl	OH	Gaz	Atkinson et Arey, 1994
3-nitrodibenzofurane	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013				
5-nitroacénaphène	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Liu <i>et al.</i> , 2015	Acénaphène	OH NO ₃	Gaz	Atkinson et Arey, 1994 ; Arey <i>et al.</i> , 1989 ; Sauret-Szczepanski et Lane, 2004 Atkinson et Arey, 1994

2-nitrofluorène	Charbon Diesel	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Huang <i>et al.</i> , 2015	Fluorène	OH	Gaz	Atkinson et Arey, 1994 ; Helmig <i>et al.</i> , 1992
9-nitroanthracène	Diesel Essence Charbon Biomasse	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Huang <i>et al.</i> , 2015 ; Inomata <i>et al.</i> , 2015 Zielinska <i>et al.</i> , 2004 Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Shen <i>et al.</i> , 2013b	Anthracène	NO ₃ O ₃ /NO NO ₂	Hétérogène Gaz Hétérogène	Kwamena et Abbatt, 2008 Zhang <i>et al.</i> , 2011a Zhang <i>et al.</i> , 2013a Ma <i>et al.</i> , 2011 Chen et Zhu, 2014
9-nitrophénanthrène	Charbon Biomasse Diesel	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Shen <i>et al.</i> , 2013b Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Huang <i>et al.</i> , 2015	Phénanthrène	OH NO ₃	Gaz	Lee et Lane, 2010 Kwok <i>et al.</i> , 1994 ; Arey <i>et al.</i> , 1989
2-nitrodibenzothiophène	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013				
3-nitrophénanthrène	Charbon Biomasse Diesel	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 Shen <i>et al.</i> , 2013b Heeb <i>et al.</i> , 2008	Phénanthrène	OH NO ₃	Gaz	Lee et Lane, 2010 ; Kwok <i>et al.</i> , 1994 Kwok <i>et al.</i> , 1994
2-nitroanthracène	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015	Anthracène	OH NO ₃ NO ₂	Gaz Hétérogène	Atkinson et Arey, 1994 ; Arey <i>et al.</i> , 1989 Arey <i>et al.</i> , 1989 Chen et Zhu, 2014
2-nitrofluoranthène			Fluoranthène	OH NO ₃	Gaz Hétérogène	Atkinson et Arey, 1994 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1990 Pitts <i>et al.</i> , 1985

3-nitrofluoranthène	Diesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011	Fluoranthène	NO ₃	Hétérogène	Pitts <i>et al.</i> , 1985
	Essence	Zielinska <i>et al.</i> , 2004				
	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013				
	Biomasse	Shen <i>et al.</i> , 2013b				
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
4-nitropyrene	Diesel	Heeb <i>et al.</i> , 2008	Pyrène	OH NO ₃	Gaz	Atkinson et Arey, 1994 ; Atkinson <i>et al.</i> , 1990
1-nitropyrene	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011 ; Zielinska <i>et al.</i> , 2008	Pyrène	NO ₃	Gaz	Pitts <i>et al.</i> , 1985 ; Zhang <i>et al.</i> , 2011a
	Diesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Heeb <i>et al.</i> , 2008 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ; Inomata <i>et al.</i> , 2015 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011	Pyrène	NO ₂	Hétérogène	Wang <i>et al.</i> , 1999 ; Miet <i>et al.</i> , 2009
2-nitropyrene			Pyrène	OH	Gaz	Arey <i>et al.</i> , 1986
7-nitrobenz[a]anthracène	Diesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
	Essence	Zielinska <i>et al.</i> , 2004				
	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013				
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2011				
6-nitrochrysène	Diesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 ; Huang <i>et al.</i> , 2015	Chrysène	NO ₃	Hétérogène	Liu <i>et al.</i> , 2012
	Essence	Zielinska <i>et al.</i> , 2004				
	Charbon	Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013				
1,3-dinitropyrene	Diesel	Kielhorn, 2003	Pyrène	NO ₃		Zhang <i>et al.</i> , 2011a
	Essence	Kielhorn <i>et al.</i> , 2003	1-Nitropyrene	NO ₃ NO ₂	Hétérogène	Wang <i>et al.</i> , 1999 ; Miet <i>et al.</i> , 2009

1,6-dinitropyrene	Diesel	Carrara et Niessner, 2011 ; Kielhorn, 2003	Pyrène	NO ₃	Hétérogène	Zhang <i>et al.</i> , 2011a
	Essence	Kielhorn, 2003	1-Nitropyrene	NO ₃ NO ₂		Wang <i>et al.</i> , 1999 ; Miet <i>et al.</i> , 2009
1,8-dinitropyrene	Diesel	Kielhorn, 2003	Pyrène	NO ₃	Hétérogène	Zhang <i>et al.</i> , 2011a
	Essence	Kielhorn, 2003	1-Nitropyrene	NO ₃ NO ₂		Wang <i>et al.</i> , 1999 ; Miet <i>et al.</i> , 2009
6-nitrobenzo[a]pyrene	Diesel	Zielinska <i>et al.</i> , 2004 Chen <i>et al.</i> , 2015 ; Huang <i>et al.</i> , 2013 ;	Benzo[a]pyrene	NO ₃	Hétérogène	Pitts <i>et al.</i> , 1985
	Charbon	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011		OH/NO ₂		Cazaunau <i>et al.</i> , 2010
	Biodiesel	Karavalakis <i>et al.</i> , 2010 ; Karavalakis <i>et al.</i> , 2011		NO ₂		Kristovich et Dutta, 2005 ; Cazaunau <i>et al.</i> , 2010 ; Carrara <i>et al.</i> , 2010

Tableau A2: Concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ des NHAP mesurées dans le SRM 1649 b, NIST (urban dust).

Composés	Ce travail		Albinet <i>et al.</i> , 2014		NIST	Albinet <i>et al.</i> , 2006	Wise <i>et al.</i> , 2006	Mirivel <i>et al.</i> , 2010	Bamford <i>et al.</i> , 2003	Schantz <i>et al.</i> , 2012
	PLE	QuEChERS	PLE	QuEChERS	SRM 1649b		SRM 1649a			SRM 1649 b
1-Nitronaphtalène	6,6 (0,8) ^b	3,4 (0,7)	10,6 (2,3)	9,2 (3,4)	7,2 (0,1)	12,5 (2,6)	6,8 (0,3)		6,8 (0,3)	7,90 (0,51)
2-Méthyl-1-NN + 1-Méthyl-5-NN ^a	0,8 (0,4)	0,9 (0,3)	26,0 (11,9)	26,2 (11,6)						
2-Nitronaphtalène	7,5 (1,0)	4,1 (0,5)	17,7 (5,2)	14,4 (5,1)	11,4 (0,3)	12,0 (2,4)	10,0 (0,5)	< 816	10,0 (0,5)	12,2 (0,6)
2-Méthyl-4-nitronaphtalène	3,1 (0,8)	3,0 (1,5)	9,3 (4,1)	9,0 (4,0)						
1-Méthyl-4-nitronaphtalène	6,2 (1,5)	6,0 (1,3)	12,6 (4,3)	12,8 (3,8)						
1-Méthyl-6-nitronaphtalène	4,1 (1,1)	3,8 (1,1)	14,9 (6,3)	14,0 (5,7)						
1,5-Dinitronaphtalène	3,8 (2,4)	2,2 (1,0)	14,1 (6,9)	15,6 (6,7)				246,0 (18,0)		
2-Nitrobiphényle	1,0 (0,3)	1,4 (0,5)	7,9 (3,1)	7,5 (3,2)			< 5		<5	
3-Nitrobiphényle	3,8 (0,9)	1,8 (0,5)	16,6 (6,6)	15,7 (5,8)	3,5 (0,1)		3,6 (0,5)		3,6 (0,5)	3,69 (0,21)
3-Nitrodibenzofurane	ND ^c	ND	700,9 (124,4)	123,3 (14,2)						
5-Nitroacénaphène	8,1 (3,6)	5,0 (1,3)	10,2 (3,8)	12,5 (2,1)	3,1 (0,1)		3,1 (0,3)	<893	3,1 (0,3)	3,37 (0,29)
2-Nitrofluorène	4,2 (2,2)	1,8 (0,6)	ND	53,0 (45,2)		< 0,4	< 2	< 531	<5	
9-Nitroanthracène	27,2 (2,0)	20,1 (6,0)	36,1 (5,9)	25,7 (3,6)	34,6 (0,7)	39,1 (4,2)	33,4 (6,1)	< 124	35,9 (0,6)	238 (11)
9-Nitrophénanthrène	2,4 (1,2)	1,0 (0,6)	11,4 (4,6)	15,3	1,8 (0,1)	1,9 (0,5)	1,7 (0,1)		1,7 (0,1)	1,78 (0,08)
2-Nitrodibenzothiophène	14,3 (6,2)	9,3 (1,2)	41,3 (18,7)	39,7 (13,1)						
3-Nitrophénanthrène	35,3 (1,2)	20,7 (3,7)	43,0 (9,5)	29,2 (9,0)	22,1 (0,3)	34,0 (3,4)	22,0 (0,6)		22,0 (0,6)	22,4 (1,0)
2-Nitroanthracène	1,6 (0,2)	2,8 (2,6)	33,4 (17,4)	55,7 (23,0)						
9-Méthyl-10-Nitroanthracène	3,7 (3,2)	3,9 (2,7)	35,2 (5,2)	61,5 (42,3)						
2-Nitrofluoranthène	322,8 (5,5)	259,3 (15,4)	322,8 (26,2)	261,9 (29,7)	311,0 (5,0)	316,1 (47,4)	313,0 (38,0)		286,5 (32,8)	292 (9)
3-Nitrofluoranthène					4,6 (0,1)		4,5 (1,8)	< 110		4,98 (0,16)
4-Nitropyrene	ND	ND	13,7 (3,0)	27,3 (7,1)	5,5 (0,1)	6,0 (0,9)	5,5 (0,6)		5,5 (0,6)	
1-Nitropyrene	119,4 (12,4)	80,5 (18,1)	104,1 (11,9)	60,9 (9,0)	71,8 (1,3)	104,5 (6,4)	70,9 (4,3)	123,0 (3,0)	71,5 (5,1)	74,1 (2,5)
2-Nitropyrene	24,9 (1,6)	12,8 (1,6)	41,0 (12,0)	42,0 (3,2)	10,8 (0,3)	190,0 (51,4)	24,4 (4,0)	< 302	24,4 (4,0)	10,6 (0,5)
7-Nitrobenz[a]anthracène	25,9 (8,8)	18,3 (3,8)	69,3 (11,4)	35,2 (3,1)	24,2 (0,7)	11,1 (7,2)	27,8 (6,7)	< 75	35,1 (3,6)	23,0 (1,5)
6-Nitrochrysène	3,6 (0,8)	3,3 (2,5)	11,6 (6,3)	18,8 (6,9)	3,8 (0,1)	1,8 (0,3)	4,01 (0,52)	< 71	4,4 (0,2)	3,45 (0,26)
1,3-Dinitropyrene	ND	ND	ND	ND		< 4	< 2		<2	
1,6-Dinitropyrene	5,7 (1,3)	4,2 (1,6)	78,5 (32,8)	108,7 (19,8)		< 3	< 4		<4	
1,8-Dinitropyrene	ND	ND	107,0 (40,0)	133,7 (52,1)		< 4	< 2		<2	
1-Nitrobenzo[e]pyrène	4,4 (1,2)	6,5 (1,8)	20,1 (4,7)	22,8 (4,7)			< 7		<7	
6-Nitrobenzo[a]pyrène	30,9 (4,0)	14,7 (1,4)	79,9 (11,6)	66,6 (14,6)		25,0 (6,7)	< 40	< 37	<40	
3-Nitrobenzo[e]pyrène	17,8 (3,3)	9,9 (2,6)	58,5 (5,1)	45,3 (14,1)			< 5		<5	

^a 2-Méthyl-1-nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-nitronaphtalène; ^b Concentration moyenne (écart-type) ; ^c non détecté

Tableau A3: Concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ des cétones et quinones mesurées dans le SRM 1649 b, NIST (urban dust).

Composés	Ce travail		Albinet <i>et al.</i> , 2014		NIST	Durant <i>et al.</i> , 1998	Cho <i>et al.</i> , 2004	Albinet <i>et al.</i> , 2006	Mirivel <i>et al.</i> , 2010	Layshock <i>et al.</i> , 2010	Delgado-Saborit <i>et al.</i> , 2013	Nocun <i>et al.</i> , 2013 ¹	O'Connell <i>et al.</i> , 2013	Fernandez <i>et al.</i> , 1992
	PLE	QuE	PLE	QuEChE RS	SRM 1649b	SRM 1649	SRM 1649a	SRM 1649a	SRM 1649a	SRM 1649b	SRM 1649b	SRM 1649b	SRM 1649b	SRM 1649a
1,4-Naphtoquinone	6,7 (3,0) ^a	13,7 (4,9)	51 (41)	61 (11)	-	-	240 (54)	-	-	-	390 (150)	-	250	-
1,2-Naphtoquinone	ND ^b	ND	407 (36)	625 (274)	-	-	190 (26)	-	-	-	340 (90)	-	2800	-
Benzophénone	389 (90)	249 (25)	1257 (180)	698 (92)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Acénaphthénone	123,1 (103,8)	48,5 (17,7)	93,2 (46,6)	68 (11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9-Fluorénone	1058 (153)	529 (48)	1336 (105)	715 (88)	1400	1600 (110)	-	1110 (139)	-	780 (40)	-	1190 (70)	760	300 (30)
Xanthone	2,8 (3,4)	22,1 (10,8)	229 (80)	204 (22)	-	-	-	-	-	-	-	-	190	70 (20)
Acénaphthènequinone	2,6 (0,7)	10,6 (7,5)	40 (18)	49 (13)	-	-	-	-	-	-	3010 (140)	-	ND	-
Anthrone	ND	15,1	45 (5)	54 (23)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20 (0)
6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-one	294 (139)	389 (120)	772 (124)	702 (40)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9,10-Anthraquinone	2394 (304)	1214 (113)	2479 (213)	1748 (37)	1800	2700 (120)	2030 (192)	2238 (363)	2357 (183)	1600 (110)	1780 (220)	1390 (160)	2600	220 (40)
1,4-Anthraquinone	17,9	16,8 (5,1)	215 (17)	213 (71)	-	-	-	ND	-	ND	-	-	ND	-
2-Méthylantraquinone	727 (92)	3764 (29)	841 (71)	846 (146)	-	-	-	-	986 (125)	-	370 (140)	-	-	-
9,10-Phénanthrènequinone	2,2 (0,3)	42,1 (41,6)	ND	284 (126)	-	ND	1180 (130)	-	1133 (152)	-	1510 (120)	-	ND	-
2-Nitro-9-fluorénone	8,9 (2,5)	11,4 (4,4)	21 (9)	25 (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo[a]fluorénone	2635 (539)	1637 (232)	3181 (355)	2875 (140)	-	1900 (210)	-	3512 (284)	1980 (167)	1650 (90)	-	1880 (70)	780	1890 (300)
Benzo[b]fluorénone	4711 (524)	3079 (365)	6407 (1054)	6880 (1216)	-	5010 (470)	-	4845 (812)	-	-	-	-	-	1570 (20)
Benzanthrone	1227 (760)	3544 (1604)	7149 (533)	6977 (595)	1600	4500 (340)	-	3715 (872)	4661 (460)	4460 (500)	-	3130 (400)	1180	1310 (20)
Acéanthrènequinone	5,1 (2,0)	21,2 (13,1)	52 (21)	89 (55)	-	-	-	-	-	-	-	-	ND	-
Benz[a]anthracène-7,12-dione	10007 (1700)	5146 (822)	5608 (206)	4862 (442)	3600	2400 (250)	-	8459 (797)	3442 (322)	2200 (150)	3370 (200)	3750 (190)	1400	7465 (1100)
1,4-Chrysènequinone	33,7 (12,9)	19,9 (5,9)	113 (26)	145 (49)	-	ND	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Concentration moyenne (écart-type); ^b non détecté.

Tableau A4: Concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ des aldéhydes et anhydrides mesurées dans le SRM 1649 b, NIST (urban dust).

Composés	Ce travail		Albinet <i>et al.</i> , 2014		NIST	Durant <i>et al.</i> , 1998	Albinet <i>et al.</i> , 2006
	PLE	QuE	PLE	QuEChERS	SRM 1649b	SRM 1649	SRM 1649a
Phtaldialdéhyde	1,1 (0,3)	0,8 (0,4)	ND ^b	ND	-	-	-
Anhydride phtalique	84891 (50533)	4069 (1198)	14135 (4834) ^a	3107 (1247)	-	-	-
1-Naphtaldéhyde	368 (42)	123(7)	284 (98)	282 (46)	-	-	199 (59)
(E)-2-Formylcinnamaldéhyde	2,4 (1,2)	8,1 (4,7)	ND	2 (2)	-	-	-
1,2 Anhydride naphtalique	42924 (17331)	1034 (259)	8107 (2742)	736 (150)	-	ND	-
2,2'-Biphényldicarboxaldéhyde	4,6 (0,7)	18,2 (8,0)	4 (3)	11 (2)	-	-	-
2,3-Naphtalènedicarboxilique anhydride	8197 (5400)	933 (491)	5996 (1608)	1563 (429)	-	-	-
1,8 Anhydride naphtalique	36,7 (10,4)	38,0 (23,1)	165 (345)	13589 (3276)	-	19000 (1500)	-
4,4'-Biphényldicarboxaldéhyde	2,4 (1,4)	25,5 (3,6)	16 (7)	16 (7)	-	-	-
9-Phenanthrènedicarboxaldéhyde	76,3 (8,6)	27,5 (1,7)	54 (4)	50 (6)	-	-	247 (33)
1-Pyrènedicarboxaldéhyde	133 (16,4)	57,1	156 (23)	183 (32)	-	-	-

^a Concentration moyenne (écart-type); ^b non détecté.

Tableau A5: Concentrations en mg.kg⁻¹ des NHAP mesurées dans le SRM 2975, NIST (diesel particulate matter).

Composés	Ce travail (PLE)	Ce travail (QuEChERS)	NIST	Bamford et al., 2003	Bezabeh et al., 2003	Cochran et al., 2012	Hutzler et al., 2011	Schantz et al., 2012
1-Nitronaphtalène	0,05 (0,006) ^b	0,03 (0,001)	0,044 (0,002)	0,042 (0,003)	-	-	-	0,042 (0,001)
2-Méthyl-1-NN + 1-Méthyl-5-NN ^a	0,009(0,0004)	0,01(0,004)	-	-	-	-	-	-
2-Nitronaphtalène	0,14 (0,009)	0,08 (0,004)	0,118 (0,005)	0,124 (0,004)	-	0,11 (0,02)	-	0,119 (0,011)
2-Méthyl-4-nitronaphtalène	0,02 (0,001)	0,03 (0,003)	-	-	-	-	-	-
1-Méthyl-4-nitronaphtalène	0,04 (0,001)	0,04 (0,002)	-	-	-	-	-	-
1-Méthyl-6-nitronaphtalène	0,04 (0,001)	0,04 (0,001)	-	-	-	-	-	-
1,5-Dinitronaphtalène	0,002 (0)	0,001 (0,0003)	-	-	-	-	-	-
2-Nitrobiphényle	0,004 (0,0004)	0,003 (0,0004)	-	-	-	-	-	-
3-Nitrobiphényle	0,005 (0)	0,01 (0)	-	-	-	-	-	-
3-Nitrodibenzofurane	ND ^c	0,02 (0,003)	-	-	-	-	-	-
5-Nitroacénaphène	ND	ND	-	-	-	-	-	-
2-Nitrofluorène	ND	0,01 (0,003)	-	-	-	-	-	-
9-Nitroanthracène	1,71 (0,12)	1,78 (0,03)	3,07 (0,28)	2,93 (0,06)	2,93 (0,006)	2,97 (0,45)	-	4,09 (0,34)
9-Nitrophénanthrène	0,46 (0,05)	0,34 (0,008)	0,466 (0,013)	0,454 (0,020)	-	0,444 (0,047)	-	0,481 (0,028)
2-Nitrodibenzothiophène	0,04 (0,01)	0,02 (0,006)	-	-	-	-	-	-
3-Nitrophénanthrène	0,22 (0,03)	0,11 (0,004)	0,19 (0,007)	0,19 (0,015)	-	0,185 (0,017)	-	0,20 (0,016)
2-Nitroanthracène	ND	ND	-	-	-	-	-	-
9-Méthyl-10-Nitroanthracène	ND	0,02 (0,009)	-	-	-	-	-	-
2-Nitrofluoranthène	ND	ND	0,231 (0,032)	0,188 (0,008)	-	-	-	0,266 (0,014)
3-Nitrofluoranthène	3,89 (0,28)	3,19 (0,04)	3,80 (0,24)	4,30 (0,33)	-	-	-	3,70 (0,012)
4-Nitropyrene	0,09 (0,01)	0,11 (0,01)	0,175 (0,016)	0,173 (0,011)	-	-	-	-
1-Nitropyrene	59,8 (4,7)	48,7 (0,3)	35,2 (2,2)	39,6 (1,7)	-	34,8 (4,7)	38,9	32,0 (1,0)
2-Nitropyrene	ND	ND	-	-	-	-	-	-
7-Nitrobenz[a]anthracène	3,55 (0,20)	5,25 (0,11)	3,57 (0,32)	5,30 (0,38)	-	3,46 (0,78)	-	3,73 (0,22)
6-Nitrochrysène	1,57 (0,11)	1,40 (0,04)	2,45 (0,33)	2,37 (0,07)	-	2,22 (0,45)	-	3,11 (0,06)
1,3-Dinitropyrene	0,35 (0,03)	0,99 (0,29)	1,12 (0,21)	1,15 (0,06)	-	1,18 (0,29)	0,651	-
1,6-Dinitropyrene	1,41 (0,13)	2,93 (0,88)	2,35 (0,51)	2,54 (0,22)	-	2,36 (0,39)	1,961	-
1,8-Dinitropyrene	1,89 (0,2)	3,57 (1,21)	3,10 (0,95)	3,58 (0,16)	-	3,1 (0,57)	3,851	-
1-Nitrobenzo[e]pyrène	0,79 (0,07)	0,41 (0,01)	-	1,79 (0,045)	-	1,72 (0,16)	-	-
6-Nitrobenzo[a]pyrène	0,81 (0,06)	0,23 (0,01)	1,36 (0,40)	1,65 (0,04)	-	1,36 (0,27)	-	-
3-Nitrobenzo[e]pyrène	6,26 (0,84)	0,72 (0,09)	-	6,86 (0,21)	-	7,1 (1,4)	-	-

^a 2-Méthyl-1-nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-nitronaphtalène; ^b Concentration moyenne (écart-type) ; ^c non détecté.

Tableau A6: Concentrations en mg.kg⁻¹ des OHAP mesurées dans le SRM 2975, NIST (diesel particulate matter).

Composés	Ce travail		NIST Nocun et Schantz, 2013	
	PLE	QuEChERS	SRM 2975	
Cétones et quinones				
1,4-Naphtoquinone	0,03 (0,01) ^a	0,10 (0,01)	-	-
1,2-Naphtoquinone	ND ^b	ND	-	-
Benzophénone	0,56 (0,02)	1,30 (0,2)	-	-
1-Acénaphténone	0,07 (0,01)	0,11 (0,01)	-	-
9-Fluorénone	7,95 (1,0)	6,50 (0,26)	-	11,94 (1,12)
Xanthone	0,06 (0,02)	0,18 (0,03)	-	-
Acénaphtènequinone	0,01 (0)	5,12 (1,01)	-	-
Anthrone	ND	ND	-	-
6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-one	1,17 (0,25)	2,33 (0,84)	-	-
9,10-Anthraquinone	12,11 (0,92)	9,12 (0,48)	-	17,55 (3,8)
1,4-Anthraquinone	ND	0,08 (0)	-	-
2-Méthylantraquinone	2,61 (0,31)	2,48 (0,1)	-	-
9,10-Phénanthrènequinone	ND	1,80 (0,6)	-	-
2-Nitro-9-fluorénone	0,43 (0,05)	0,44 (0,07)	-	-
Benzo[a]fluorénone	8,56 (1,02)	2,03 (0,12)	-	10,46 (0,92)
Benzo[b]fluorénone	6,96 (1,08)	1,76 (0,06)	-	-
Benzanthrone	6,14 (1,56)	2,12 (0,08)	-	11,93 (2,69)
Acéanthrènequinone	ND	9,66 (0,4)	-	-
Benz[a]anthracène-7,12-dione	27,91 (3,08)	4,78 (0,25)	-	18,8 (3,57)
1,4-Chrysènequinone	ND	ND	-	-
5,6-Chrysènequinone	ND	ND	-	-
Aldéhydes et anhydrides				
Phtaldialdéhyde			-	-
Anhydride phtalique	155,9 (29,4)	21,8 (7,8)	-	-
1-Naphtaldéhyde	2,35 (0,32)	2,54 (0,12)	-	-
(E)-2-Formylcinnamaldéhyde	ND	ND	-	-
1,2 Anhydride naphtalique	107,3 (17,1)	25,7 (3,4)	-	-
2,2'-Biphényldicarboxaldéhyde	0,003 (0,000)	0,03 (0,002)	-	-
2,3-Naphtalènedicarboxilique anhydride	16,56 (3,81)	5,89 (0,88)	-	-
1,8 Anhydride naphtalique	0,53 (0,10)	273,1 (98,7)	-	-
4,4'-Biphényldicarboxaldéhyde	ND	0,01 (0)	-	-
9-Phénanthrènedicarboxaldéhyde	0,80 (0,09)	0,61 (0,02)	-	-
1-Pyrènedicarboxaldéhyde	0,07 (0,02)	ND	-	-

^aConcentration moyenne (écart-type); ^b non détecté

Publications et communications

Publications et communications

Publications

Riva M., Tomaz S., Cui T., Lin Y.-H., Perraudin E., Gold A., Stone E.A., Villenave E. et Surratt J.D. Evidence for an unrecognized secondary anthropogenic source of organosulfates and sulfonates: gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of sulfate aerosol. *Environmental Science and Technology*, vol. 49, p. 6654–6664, 2015.

Albinet A., Nalin F., Tomaz S., Beaumont J. et Lestremau F. A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: Application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC-NICIMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 406, p. 3131-3148, 2014.

Albinet A., Tomaz S. et Lestremau F. A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples. *Science of the Total Environment*, vol. 450-451, p. 31-38, 2013.

Tomaz S., Riva M., Cui T., Le Menach K., Gold A., Albinet A., Budzinski H., Perraudin E., Surratt J.D. et Villenave E. Photooxidation of naphthalene: product identification and acidity, humidity and seed aerosols effects on chemical mechanisms. *En préparation*.

Tomaz S., Riva M., Cui T., Perraudin E., Gold A., Surratt J.D. et Villenave E. Molecular identification of light-absorbing compounds formation from gaseous PAHs photooxidation: effect of seed aerosol, acidity and chemical characterization. *En préparation*.

Tomaz S., Perraudin E., Villenave E. et Albinet A. One year monitoring of PAHs, OPAHs and NPAHs at an urban site of Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning and cancer risk estimation. *En préparation*.

Tomaz S., Jafrezo J.-L., Favez O., Perraudin E., Villenave E. et Albinet A. Chemistry and sources of oxy-PAHs and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France). *En préparation*.

Riva M., Healy R.M., Tomaz S., Flaud P.-M., Perraudin E., Wenger J.C. et Villenave E., Gas and particulate phase products from the ozonolysis of acenaphthylene. *En préparation*.

Communications

Tomaz S., Riva M., Cui T., Le Menach K., Gold A., Albinet A., Budzinski H., Perraudin E., Surratt J.D. et Villenave E. Photooxidation of naphthalene and 2-methylnaphthalene: acidity, humidity and seed aerosol effects on chemical mechanisms. 6-11 septembre 2015. European Aerosol Conference, Milan (Italy). Présentation poster.

Tomaz S., Riva M., Cui T., Perraudin E., Gold A., Surratt J.D. et Villenave E. Light absorption by secondary organic aerosol from naphthalene and 2-methylnaphthalene: effect of seed aerosol, acidity and humidity. 6-11 septembre 2015. European Aerosol Conference, Milan (Italy). Présentation poster.

Tomaz S., Nuttens N., Guillaumet N., Favez O., Jaffrezo J.-L., Perraudin E., Villenave E. and Alexandre Albinet. One year monitoring of PAHs, nitro-PAHs and oxy-PAHs in Grenoble (France): seasonal variability, gas/particle partitioning, source and cancer risk estimation. 6-11 septembre 2015. European Aerosol Conference, Milan (Italy). Présentation poster.

Tomaz S., Flaud P.-M., Riva M., Albinet A., Perraudin E. et Villenave E. Développement d'un nouveau montage expérimental permettant l'étude de la réactivité des COSV en phase gazeuse : application aux HAP. 23-24 Juin 2014. Groupe français de cinétique et photochimie, Lyon (France). Présentation orale.

Tomaz S., Riva M., Cui T., Lin Y.-H., Perraudin E., Gold A., Stone E.A., Villenave E. et Surratt J.D. Détermination d'une nouvelle source de formation d'organosulfates et de sulfonates dans l'atmosphère : photooxidation des HAP en phase gazeuse en présence d'aérosols sulfatés. 22- 23 juin 2015. Groupe français de cinétique et photochimie, Nancy. Présentation orale.

Tomaz S., Flaud P.-M., Riva M., Albinet A., Perraudin E. et Villenave E. Développement d'un nouveau montage expérimental permettant l'étude de la réactivité des COSV en phase gazeuse : application aux HAP. 23-24 Juin 2014. Groupe français de cinétique et photochimie, Lyon (France). Présentation orale.

Tomaz S., Riva M., Flaud P.-M., Albinet A., Perraudin E. et Villenave E. Etude de la réactivité en phase gazeuse des produits d'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques : développement d'une méthodologie expérimentale adaptée. 10-11 Juin 2013. Groupe français de cinétique et photochimie, Orléans (France). Présentation poster.